BEITRÄGE ZUR DARSTELLUNG VON ^{241}AMERICIUM–METALL UND EINIGER ^{241}AMERICIUM–SILICIDE

Franz Dieter Wittmann

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535726_0059

BEITRÄGE ZUR DARSTELLUNG VON ^{241}AMERICIUM-METALL UND EINIGER ^{241}AMERICIUM-SILICIDE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Franz Dieter Wittmann

aus

Augsburg

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 28.Juli 1980

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügigster Weise von meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Fritz Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ermöglicht. Für seine Unterstützung und sein Verständnis in allen praktischen und theoretischen Fragen, für die Selbstverständlichkeit, mit der er immer für mich und die Probleme meiner Arbeit Zeit aufbrachte und das in mich gesetzte Vertrauen möchte ich mich aufrichtig bedanken.

Herrn Dr.G.Hoffmann, Herrn W.Schuster, Herrn R.Marquart, Herrn G.D.Werner und allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich sehr herzlich für ihre selbstlosen Hilfestellungen und die freundschaftliche Atmosphäre, die in nicht zu unterschätzendem Maß zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Frl.R.Klose, Herrn R.Marquart und Herrn M.Steinhauser möchte ich mich für ihren intensiven Einsatz als Forschungspraktikanten bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Herstellung einer Stammlösung von ^{241}Americium 2
   2.1. Problemstellung 2
   2.2. Spezifikation der Rückstände 4
   2.3. Aufarbeitung 6
      2.3.1. Alkalisieren der Lösungen A,B und C 6
      2.3.2. Quarzhaltige Abfälle 7
      2.3.3. Aufschluß der Fluoridniederschläge 9
      2.3.4. Alkalischer Sturz 10
   2.4. Feinreinigung über Anionenaustauscher Dowex 1 12
   2.5. Gehaltsbestimmung 15

3. Americium-Silicide 16
   3.1. Aufgabenstellung 16
   3.2. Darstellung von wasserfreiem AmF_3 17
   3.3. Apparatives 19
      3.3.1. Standard-Berkeley Glove-Box 19
         3.3.1.1. Quarzspiralfederwaage 21
         3.3.1.2. Tiegelsystem 24
         3.3.1.3. BeO-Tiegel 25
      3.3.2. Berkeley-Piano Box 27
   3.4. Darstellung der Americiumsilicide 30

4. Versuche zur Darstellung eines Americiumgermanids 34
   4.1. Betrachtung der Versuchsergebnisse 36

5. Darstellungsversuche eines Americium-gallids 37
5.1. Inaktive Vorversuche 37
5.1.1. Darstellungsversuch einer $NdGa_x$-Verbindung 37
5.1.1.1. Einwaagen von Gallium im Bereich 1-10 mg 37
5.1.1.2. Reaktion von NdF_3 mit Ga im Korundtiegel 39
5.1.1.3. Schmelzflußelektrolyse des Systems NdF_3/Ga 40
5.2. Darstellungsversuch eines Am-Gallids aus den Elementen 43
6. Röntgenographische Untersuchungen 46
6.1. Arbeitstechnik 46
6.2. Auswertung der Röntgenfilme der Silicide 47
6.2.1. Kristallstrukturen der Lanthaniden- und Actinidensilicide 50
6.2.2. Indizierung der einzelnen Americiumsilicide 51
6.2.2.1. Am_5Si_3 51
6.2.2.2. AmSi 51
6.2.2.3. ß-$AmSi_2$ 52
6.2.2.4. $AmSi_2$ 52
6.3. Hochtemperatur-Röntgenkamera 61
6.3.1. Änderungen an der vorhandenen Hochtemperatur-Kamera 61
6.3.1.1. Heizleistungsregler 62
6.3.1.2. Temperaturmessung 63
6.3.2. Arbeitstechnik 64
6.3.2.1. Probeaufnahmen, Kameraradius 64

6.3.2.2. Aktive Hochtemperatur-kamera-Aufnahmen 65
6.3.3. Auswertung HTK-Aufnahmen 67
6.4. Vorläufiges, partielles Zustandsdiagramm des Systems Americium-Silicium 70

7. Americium-Metall-Darstellung 71
7.1. Einleitung 71
7.2. Apparatives 71
7.2.1. Aktiver Abzug 71
7.3. Experimentelles 73
7.4. Problematik 78
7.4.1. Druck-Temperaturverhältnis bei der Sublimation 78
7.4.2. Gehaltsbestimmung bei der Sublimation 79

8. Americiumtrijodiddarstellung 81
8.1. Apparatives 81
8.2. Experimentelles 81
8.3. Problematik 85

9. Schlußbetrachtung 88

Literatur 89

Lebenslauf

1. Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aufbauend auf den Erkenntnissen der Darstellung des orthorhombischen Americiummonosilicids, weitere Einblikke in das System Americium-Silicium zu gewinnen.

Es konnten zusätzlich drei Americiumsilicide dargestellt und zugeordnet werden: das tetragonale Am_5Si_3, das hexagonale Am_2Si_3(pseudo) und das tetragonale $AmSi_2$.

Die röntgenographischen Untersuchungen dieser Verbindungen bis in einen Temperaturbereich von 900°C zeigten, daß keine erkennbaren Strukturänderungen auftraten.

Die Versuche auch die binären Germanide und Gallide des ^{241}Americiums darzustellen, blieben erfolglos.

Im Rahmen der Darstellung der Silicide wurde auch die Möglichkeit einer rückstandsfreien Americium-Metallreduktion erfolgreich untersucht. Elementares Silicium reduziert im Hochvakuum unter Bildung von Siliciumtetrafluorid das Americiumtrifluorid zu Americiummetall. Dieses Americiummetall kann bei Drücken von 10^{-6}Torr und bei Temperaturen zwischen 900°C und 1000°C relativ leicht sublimiert werden.

Im Zusammenhang mit der Metallreduktion wurde eine Darstellungsmethode des Americiumtrijodids unter Vakuumbedingungen mit Erfolg untersucht.

2. Herstellung einer Stammlösung von ^{241}Americium

2.1. Problemstellung

Bei den, in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuchen, wurde ausnahmslos AmF_3 als Ausgangssubstanz eingesetzt. AmF_3 wird, wie später noch ausführlich erläutert wird (3.2), durch Zugabe von 40%-iger wässriger HF aus einer $^{241}Am^{3+}$-Ionen haltigen Stammlösung gefällt.

Diese Stammlösung soll frei sein von Zerfallsprodukten des ^{241}Americiums und nicht verunreinigt durch Fremdionen.

Das für die Versuche zur Verfügung gestandene ^{241}Americium wurde als AmO_2 von der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory geliefert, in zwei Chargen von 50 mg und 100 mg.

Die ersten 50 mg wurden zum größten Teil für die Darstellung von Americiummonosilicid[1)2)] aufgebraucht. Die dabei angewandte Methode zur Herstellung und Feinraffination einer $^{241}Am^{3+}$-Ionen haltigen Stammlösung wurde beschrieben[1)3)4)5)6)7)8)9)] und im Grundsätzlichen auch für die Herstellung weiterer Stammlösungen benützt.

Zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit genügten die 100 mg ^{241}Americium der zweiten Lieferung nicht. Es war deshalb notwendig, umgesetztes Americium aufzuarbeiten. Die Beschreibung dieser aufwendigen und für den Ausführenden ungewöhnlich strahlenbelastenden Operationen sei aus mehreren Gründen an den Anfang dieser Arbeit gestellt.

Die Betriebsgenehmigung für unser Isotopenlabor erlaubt die Handhabung von maximal 200 mg ^{241}Americium.

Umgesetztes, nicht aufgearbeitetes Americium fällt als hoch α-aktiver Schwermetallabfall an, dessen Beseitigung und Endlagerung durch die GSF-Neuherberg den Etat des Arbeitskreises stark belastet.

Neues, isotopenreines ^{241}Americium ist nicht zu jeder Zeit lieferbar und wenn, dann auf Grund von Sicherungsmaßnahmen für seinen Transport nicht billig.

Umgesetztes, nicht nutzbares ^{241}Americium trägt zu einer unnötigen Strahlenbelastung am Arbeitsplatz bei. In der kompakten, gereinigten Form einer Stammlösung kann die Strahlenquelle ^{241}Americium sicher in einem Bleiblock abgeschirmt werden.

Zuletzt aber bietet die Aufarbeitung der Rückstände einen umfassenden Einblick in die wässrige Chemie des ^{241}Americiums.

Tabelle 1 Kerneigenschaften des ^{241}Americiums[6)10)11)]

Ordnungszahl	95
Massenzahl	241
Halbwertszeit	432.9 a
spez. Aktivität	3.43 Ci/g = 7.6 x 10^{12} Z/g·min
E_α	5.48 MeV
E_γ	59 keV
allg. Synthese	$^{241}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}Am$

2.2. Spezifikation der Rückstände

Die Bestimmung des ^{241}Americium-Gehaltes der Rückstände und der einzelnen Fraktionen im anschließenden Trennungsgang erfolgte über die Messung der γ-Strahlung von 59 keV des ^{241}Americiums. Dazu wurde ein γ-Radiameter vom Typ FH 40T der Firma Frieseke&Höpfner Erlangen verwendet. Es konnten Proben mit einem Americium-Gehalt von <0.1 mg identifiziert werden.

Ein Teil der Americiumrückstände lag in Form von 1600 ml sauren bzw. basischen Lösungen vor. Als Verunreinigungen mußten Eisen, Kupfer, Chrom, Fluorid und Silikat angenommen werden.

Tabelle 2 ^{241}Am haltige Lösungen

Bezeichnung	Menge	γ-Aktivität	pH	Farbe
A	100 ml	100 mR/h	7	farblos
B	250 ml	30 mR/h	7	farblos
C	1000 ml	50 mR/h	1	grün
D	250 ml	15 mR/h	7	farblos Niederschlag

Alle Mikrotiegel aus Quarz und Korund (3.1.,3.4.,4.1., 7.3.,8.2.) und alle Präparategefäße aus Glas und Polyethylen (3.2.) wurden einzeln auf γ-Aktivität hin ausgemessen, mehrfach mit conc. HNO_3 und dest. H_2O ausgewaschen. Die vereinigten, Americium haltigen Waschlösungen zeigten eine γ-Aktivität von ca 1 R/h. Sie wurden zur Lösung A (Tabelle 2) hinzugefügt. Sämtliche Americium haltigen Röntgenkapillaren und Quarzampullen (5.2.,6.1.,6.3.2.,7.3.) wurden nach der

Aktivitätsbestimmung in einen Teflonbecher gegeben und mit einem Eisenstab pulverisiert. Die Aktivität dieses Quarzpulvers zeigte einen Wert von 0.6 R/h.

Als Verunreinigungen dieser festen Rückstände mußten Eisen, Silicium, Germanium, Gallium, Quarz und Fluorid angenommen werden.

Tabelle 3 ^{241}Am haltige feste Rückstände

Bezeichnung	Herkunft	Komponenten	γ-Aktivität
A	Korund-, Quarztiegel, Gefäße	AmF_3, $AmSi_x$ Si, Ge, Ga	>1 R/h
B	Ampullen, Röntgenkapillaren aus Quarz	$AmSi_x$, AmF_3 Am Ge, Ga, Quarz	0.6 R/h

Die gesamte γ-Aktivität aller Rückstände zeigte einen Gehalt von 40 mg bis 50 mg ^{241}Americium an.

Beim anschließenden Trennungsgang mußten folgende Ionen und Elemente voneinander getrennt werden:

Am^{3+} Fe^{3+} Al^{3+} Cr^{3+}

Si Ge Ga

F^- Silikat

2.3. Aufarbeitung

2.3.1. Alkalisieren der Lösungen A, B und C

Die sauren Lösungen A, B und C wurden im Prinzip gleich behandelt:

Zugabe von NaOH-Plätzchen bis pH 14,
Sedimentieren der Hydroxidniederschläge,
Abdekantieren von ca 3/4 der überstehenden Lösungen,
Bestimmung der γ-Aktivität dieser Lösungen,
Abzentrifugieren der Hydroxidniederschläge,
Auswaschen der inaktiven, löslichen Salze aus den Hydroxidniederschlägen mit H_2O,
Abzentrifugieren,
γ-Aktivitätsbestimmung der überstehenden Lösungen,
Sammeln aller inaktiven Lösungen als radioaktiver Abfall.

Die bereits basische Lösung D wurde vom Niederschlag abzentrifugiert. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und mit den Hydroxidniederschlägen aus A, B und C vereinigt. Nach Prüfung der γ-Aktivität wurde die überstehende Lösung ebenfalls dem aktiven Abfall hinzugefügt.

Diese einfach erscheinenden chemischen Arbeitsvorgänge erwiesen sich in der Glove-Box als recht zeitaufwendig. Sämtliche Lösungen wurden in Gläsern mit Überglas behandelt. Bricht das innere Glas oder schäumt die Lösung bei der Reaktion über, dann kann das Überglas die aktive Lösung mit ^{241}Americium auffangen.

Die Zugabe von festem NaOH in die zum Teil konzentriert salpetersauren Lösungen durfte nur in kleinsten Portionen und nur sehr langsam erfolgen.

Die Hydroxidniederschläge wurden in zwei Zentrifugengläsern (Glas 1 und 2,Fließdiagramm) gesammelt. Mit zunehmendem Gehalt an ^{241}Americium stieg die Strahlenbelastung für den Ausführenden erheblich an. Um die zulässige Strahlendosis (15000 mR/13 Wochen für Hände) nicht zu überschreiten, mußten Zwangspausen eingelegt werden.

Die vermeintlichen Hydroxidniederschläge sollten nun mit Salpetersäure in Lösung gebracht werden. Trotz mehrtägigen Behandelns mit conc. HNO_3 unter der IR-Lampe lösten sich die Niederschläge nur zu einem geringen Teil. Möglicherweise lag ein hoher Anteil an säureunlöslichem Fluorid vor. Die salpetersauren Lösungen wurden daraufhin wieder eingedampft und mit dem unlöslichen Rückstand in eine Teflonschale gegeben. Für den folgenden Aufschluß mit 40%-iger wässriger HF wurde diese Teflonschale in eine Box mit Acrylglasscheibe überführt.
Tabelle 4 zeigt die Arbeitsvorgänge im Detail auf.

2.3.2. Quarzhaltige Abfälle

Das in 2.2. und Tabelle 3 beschriebene Quarzpulver sollte in einer Destillationsapparatur aus Teflon mit 40%-iger wässriger HF aufgeschlossen werden. Dabei hätten Silicium als SiF_4 und Germanium als GeF_2 bzw. GeF_4 abdestilliert werden sollen.

Beim Destillieren verstopfte aber entstandenes SiO_2

Tabelle 4 Behandeln der Lösungen A, B, C und D

Lösungen	A	B	C	D
ml	100	250	1000	250
pH	stark sauer	schwach sauer	stark sauer	stark basisch
Hauptverunreinigungen	Fe^{3+} Si Ge Ga Cr^{3+} Al^{3+} F^-	Fe^{3+} F^-	Cu^{2+} Si Ge Ga F^-	Fe^{3+}
γ-Aktivität	0.1 R/h	30 mR/h	50 mR/h	15 mR/h
Farbe	farblos	farblos	grün	farblos
Zugabe an NaOH in g bis pH 14	100	30	300	-
Niederschlag	schmutzig weiß	schmutzig weiß	schwarz (CuO)	schmutzig weiß
γ-Aktivität der überstehenden Lös.	< 5 mR/h	< 5 mR/h	< 5 mR/h	< 5 mR/h
Auswaschen der Nd mit H_2O	100 ml	100 ml	200 ml	50 ml
γ-Aktivität Waschlösungen	< 5 mR/h	< 5 mR/h	< 5 mR/h	< 5 mR/h
Farbe der Niederschläge	braun viel $Fe(OH)_3$	bräunlich $Fe(OH)_3$	dunkel	schmutzig
γ-Aktivität Niederschläge	zusammengefaßt in den Zentrifugengläsern 1 und 2 je Glas über 1 R/h			
Bemerkungen	Niederschläge kaum löslich in conc. HNO_3			
Weiterverarbeitung	Fließdiagramm			

Strahlenpegel innerhalb der Glove-Box bei Bleiabschirmung aller ^{241}Americium-präparate und -lösungen betrug 5 - 10 mR/h

den Kolonnenkopf, so daß die Destillation abgebrochen werden mußte. Siliciumdioxid entsteht bei der Hydrolyse von SiF_4 nach folgender Gleichung:

$$SiF_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4\,HF$$

Der Inhalt der Destillationsapparatur wurde nun mit viel 40%-iger HF in die Teflonschale gespült, in der sich bereits die unlöslichen "Hydroxidniederschläge"(2.3.1.) befanden.

Alle löslichen und unlöslichen Americium-Rückstände wurden nun unter der IR-Lampe mit 40%-iger wässriger HF mehrfach behandelt, d.h. immer wieder bis zur Trockne eingedampft. Dabei schied sich an der Acrylglasscheibe der Glove-Box ein feiner Belag von SiO_2 ab.

Der trockene, in verschiedenen Bereichen grau-grünlich und violett aussehende Abdampfrückstand wurde mit H_2O unter der IR-Lampe digeriert. Dabei konnten solche Fluoride ausgewaschen und abzentrifugiert werden, die in warmen Wasser löslich waren.

Die Niederschläge wurden in den beiden Teflonzentrifugengläsern A und B (Fließdiagramm) abgetrennt. Sie zeigten jetzt eine grau-rosa Färbung und besaßen eine γ-Aktivität von jeweils mehr als 1 R/h. Die abzentrifugierten Lösungen (<5 mR/h) wurden zum aktiven Abfall gegeben.

2.3.3. Aufschluß der Fluoridniederschläge

Nach einer Arbeitsvorschrift von F.Weigel[3)5)] wurden die wasser- und säureunlöslichen Fluoridniederschläge aufgeschlossen.

Dabei wurden 40 g NaOH-Plätzchen in dest. H_2O aufgelöst und auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurden 10 g $Al(NO_3)_3$ zugegeben, wobei die Mischung viskos wurde.

Portionsweise wurden mit dieser Aufschlußlösung die Fluoridniederschläge in den Zentrifugengläsern A und B behandelt. Mit diesem Verfahren konnte das AmF_3 in direkter Reaktion in das $Am(OH)_3$ überführt werden. Es entstanden rotbraune Suspensionen. Die überstehenden, nach dem Abzentrifugieren farblosen Lösungen zeigten keine γ-Aktivität. Die Niederschläge wurden durch mehrfaches Waschen mit dest. H_2O von überschüssiger Aufschlußlösung befreit.

Es hat sich dabei als vorteilhafter erwiesen, nicht mit H_2O, sondern mit 2n NaOH auszuwaschen. Damit verhindert man, daß das noch im Niederschlag befindliche $Al(OH)_4^-$ als unlösliches $Al(OH)_3$ ausfällt, auf dem dann ein Großteil der Am^{3+}-Ionen festgehalten werden kann.

Die Hydroxidniederschläge (A,B) wurden mit wenig conc. HNO_3 in Lösung gebracht. Die rosa-farbenen Lösungen zeigten γ-Aktivitäten von jeweils mehr als 1 R/h. In den unlöslichen Rückständen verblieb eine Restaktivität von ca 50 mR/h. Diese Rückstände wurden zum aktiven Abfall gegeben.

2.3.4. Alkalischer Sturz

Sämtliche salpetersauren $^{241}Am^{3+}$-Lösungen wurden in einem Becherglas (mit Überglas) unter der IR-Lampe zur Trockne eingedampft, um die überschüssige Säure auszutreiben. Der rosa-weiße Kristallkuchen wurde

zweimal in wenig Wasser aufgenommen und wieder eingedampft.

Im anschließenden alkalischen Sturz gingen Chrom als CrO_4^-, Aluminium als $Al(OH)_4^-$ und Gallium als $Ga(OH)_4^-$ in Lösung, Americium fiel als $Am(OH)_3$ aus.

Dazu wurde der rosafarbene Rückstand in wenig H_2O aufgenommen und zu einer warmen Lösung aus 12 NaOH-Plätzchen in 10 ml H_2O und 1-2 ml 30%-igem H_2O_2 gegeben. Aus der stark gasenden Lösung fiel ein bräunlicher Niederschlag (Reste von Eisen) aus. Um das überschüssige H_2O_2 zu entfernen, wurde die Suspension 30 Minuten unter der IR-Lampe gekocht. Nach dem Abzentrifugieren zeigte der Niederschlag eine γ-Aktivität von weit über 1 R/h, die überstehende Lösung mit <5 mR/h wurde zum aktiven Abfall gegeben.

Aus dem Niederschlag wurden durch mehrmaliges Auswaschen mit 5n NaOH und H_2O das restliche Aluminat und der Hauptteil der löslichen Elektrolyten entfernt.

Der Niederschlag wurde mit wenig H_2O und 1-2 Tropfen conc. HNO_3 in Lösung gebracht. Die stark rosa gefärbte Lösung zeigte eine γ-Strahlung von weit über 1 R/h. Es blieb ein bräunlicher Rückstand mit ca 10 mR/h Aktivität übrig, der verworfen wurde.

Aus der schwach salpetersauren $^{241}Am^{3+}$-Lösung wurde durch Einleiten von NH_3-Gas das fleischfarbene $Am(OH)_3$ ausgefällt. Zur Entfernung von überschüssigem NH_3 und der Ammoniumsalze wurde zweimal mit bidest. H_2O ausgewaschen. Dann wurde der Hydroxidniederschlag in 3 ml 8m HCl aufgelöst. Es entstand

eine durch noch mitgeschlepptes Eisen verunreinigte, klare, gelbe Lösung.

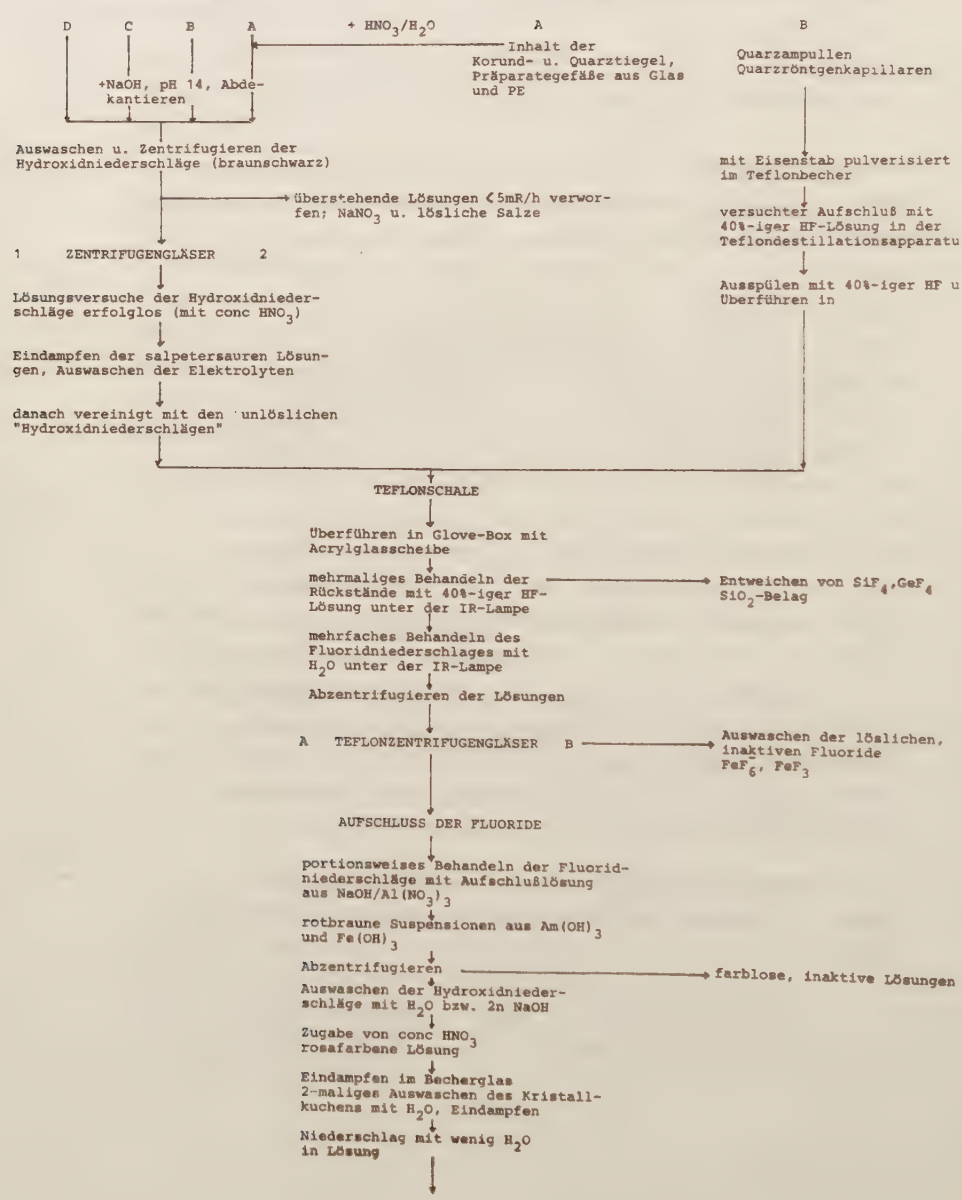
2.4. Feinreinigung über Anionenaustauscher Dowex 1

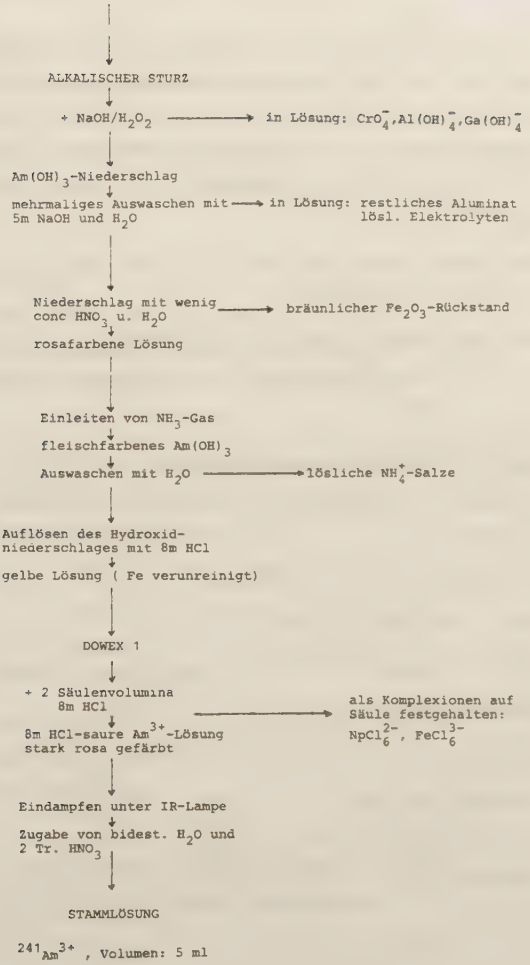
In 8m HCl konnten auf einem Ionenaustauscher vom Typ Dowex 1 ^{241}Americium von Eisen und von ^{237}Neptunium (entsteht durch α-Zerfall aus ^{241}Am) getrennt werden[3)5)7)].

Dabei wurde eine Anionenaustauschersäule Dowex 1 (Säulendurchmesser 6mm,-höhe 70mm,-volumen 2ml) mit 8m HCl beladen. Die in 2.3.4. beschriebene 8m HCl-saure $^{241}Am^{3+}$-Lösung wurde langsam auf den Ionenaustauscher pipettiert. Bei einer Tropfengeschwindigkeit von 1 Tr/25 sec lief in diesem Medium das Kation Am^{3+} unverändert durch die Säule, während Eisen als $FeCl_6^{3-}$ und Neptunium als $NpCl_6^{2-}$ auf dem Austauscherharz festgehalten wurden. Mit zwei Säulenvolumina an 8m HCl wurde nachgespült. Die Americiumfraktion war stark rosa gefärbt. Sie wurde unter der IR-Lampe bis zur Trockne eingedampft und anschließend mit bidest. H_2O und 1-2 Tropfen conc. HNO_3 aufgenommen. Diese Lösung wurde quantitativ in einen 5 ml-Meßkolben gespült und bis zum vorgegebenen Volumen mit bidest. H_2O aufgefüllt.

Im folgenden Fließdiagramm ist die Aufarbeitung mit Trennungsgang und Feinraffination systematisch aufgeführt.

Fließdiagramm: AUFSCHLUSS DER ^{241}AMERICIUM HALTIGEN RÜCKSTÄNDE




ALKALISCHER STURZ
+ NaOH/H2O2
in Lösung: CrO4-, Al(OH)4-, Ga(OH)4-
Am(OH)3-Niederschlag
mehrmaliges Auswaschen mit 5m NaOH und H2O
in Lösung: restliches Aluminat lösl. Elektrolyten
Niederschlag mit wenig conc HNO3 u. H2O
bräunlicher Fe2O3-Rückstand
rosafarbene Lösung
Einleiten von NH3-Gas
fleischfarbenes Am(OH)3
Auswaschen mit H2O
lösliche NH4+-Salze
Auflösen des Hydroxid-niederschlages mit 8m HCl
gelbe Lösung (Fe verunreinigt)
DOWEX 1
+ 2 Säulenvolumina 8m HCl
als Komplexionen auf Säule festgehalten:
NpCl6 2-, FeCl6 3-
8m HCl-saure Am3+-Lösung stark rosa gefärbt
Eindampfen unter IR-Lampe
Zugabe von bidest. H2O und 2 Tr. HNO3
STAMMLÖSUNG
241Am3+ , Volumen: 5 ml

2.5. Gehaltsbestimmung

Aus dieser ^{241}Americium-Stammlösung wurden zwei Proben von je 1 µl abpipettiert und zentrisch auf ein rundes Platinblech (Ø 20 mm) gebracht. Unter der IR-Lampe wurden die Tropfen eingedampft, anschließend wurden die Platinblättchen in der Hochfrequenzspule geglüht.

Von jeder Probe wurden im Low-Geometry-Counter die α-Zerfälle gemessen[4].

Der Americium-Gehalt der Stammlösung wurde mit 42 mg ^{241}Americium auf 5 ml Volumen bestimmt.

Tabelle 5 Gehaltsbestimmung im LGC

Probe	1	2
Imp/min	74720	74174
mittlere Impulszahl	74598	
spez. Aktivität	7.6146×10^{9} Zerf./min·mg	
Geometriefaktor LGC	860	
Gehalt in 1 µl	8.42×10^{-3} mg	
Gehalt in 5 ml	42 mg	
Berechnung	$\frac{74598 \times 860 \text{ Zpm}}{7.6146 \times 10^{9} \text{ Zpm/mg}} \times 5000$	

3. Americium-Silicide

3.1. Aufgabenstellung

Binäre Americium-Silicium Verbindungen lassen sich nach der allgemeinen Reaktionsgleichung

$$4\ AmF_3 + (7 + 4x)\ Si \longrightarrow 4\ AmSi_{1+x} + 3\ SiF_4$$

herstellen[1)2)12)].

Die Reaktionen verlaufen bei Drücken von $\lesssim 5 \times 10^{-6}$ Torr innerhalb eines Temperaturbereiches von 950°C -1200°C. Über die Darstellung und Identifikation des orthorhombischen Monosilicides wurde berichtet[1)2)].

In dieser Arbeit wurden das tetragonale Disilicid[2)], das hexagonale "β-Disilicid" und das tetragonale Am_5Si_3 dargestellt und untersucht.

Als Grundlage für die vorliegende Arbeit dienten die Kenntnisse der Systeme Plutonium-Silicium[13)14)15)16)17)18)], Uran-Silicium[19)20)], Thorium-Silicium[21)22)], und Seltene-Erden-Silicium[23)24)25)].

Die parallel in unserem Labor erfolgten Arbeiten im System Curium-Silicium[26)] bestätigten zusätzlich die Aussagen dieser Versuche.

Die dargestellten Americiumsilicide wurden röntgenographisch untersucht. Zu den Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer für den Bereich der Raumtemperatur wurden in einer Seemann-Hochtemperatur-Röntgenkamera auch Pulverdiagramme für den Temperaturbereich von 20°C-1000°C aufgenommen (6.2.2., 6.3.2.).

Tabelle 6 Übersicht der Systeme MSi_{1+x}

	tetragonal	hexagonal	orthorhombisch
M_3Si_2	La Th U Pu		
M_5Si_3	Ce Pr Pu Am	Er	
M_5Si_4	Nd		
MSi			La Ce Ho Eu Yb U Pu Am Cm
M_3Si_5		Pu	
M_2Si_3		Pu Am Cm	
MSi_2	La Ce Pr Nd Th U Pu Am Cm	Ho Er Tm Yb Lu Th U	Sm Gd Tb Dy Ho

3.2. Darstellung von wasserfreiem AmF_3

Als Ausgangsverbindung für sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Reduktionen diente wasserfreies Americiumtrifluorid, dessen Darstellung über eine einfache Fällungsreaktion erfolgt[1)2)4)27)28)29)].

In ein Polyethylenzentrifugenröhrchen (Gesamtvolumen ca 500µl) wurden jeweils 100-200µl der Stammlösung (2.5.) pipettiert und mit dem jeweils gleichen Volumen an 40%iger HF-Lösung p.a. versetzt.

Tabelle 7 AmF_3-Präparate und ihre Verwendung

Nr.	mg	Kap.	Nr.	mg	Kap.
1	1.4	3.4.	20	5.26	4.
2	1.5	3.4.	21	4.01	4.
3	4.5	3.4.	22	4.39	4.
4	4.5	3.4.	23	2.32	4.
5	4.0	3.4.	24	4.45	5.2.
6	7.95	3.4.	25	1.36	7.3.
7	5.62	3.4.	26	5.29	7.3.
8	7.53	3.4.	27	3.95	7.3.
9	6.23	3.4.	28	1.90	7.4.2.
10	2.14	3.4.	29	2.42	7.3.
11	1.02	3.4.	30	5.24	7.3.
12	3.21	3.4.	31	1.72	7.3.
13	5.88	3.4.	32	2.30	7.3.
14	4.79	3.4.	33	1.96	7.3.
15	4.90	3.4.	34	1.58	7.3.
16	4.22	3.4.	35	1.93	7.3.
17	4.69	3.4.	36	2.05	7.3.
18	2.26	4.	37	6.32	8.2.
19	6.53	4.	38	1.58	8.2.

Die $^{241}Am^{3+}$-Stammlösung durfte nur schwach salpetersauer sein, da sonst Fluoridkomplexe entstehen konnten.

Die Mischung wurde mit einem Platindraht umgerührt, anschließend abzentrifugiert, die überstehende Lösung vorsichtig abpipettiert und auf γ-Aktivität geprüft.

Das ausgefallene AmF_3 wurde mit bidest. H_2O und dann

mit wenig Methanol gewaschen. In einer Trockenpistole wurde es unter Ölpumpenvakuum über P_2O_5 1-2 Tage getrocknet (3.3.1.). Das trockene AmF_3 war hellrosafarben, zeigte muschelartigen Bruch auf, war äußerst spröde und hart, was sich als unangenehm beim Pulverisieren im Al_2O_3-Reduktionstiegel (3.3.1.2.) erwies.

3.3. Apparatives

Für die Arbeiten mit ^{241}Americium stehen in unserem Labor zwei sogenannte Glove-Boxen zur Verfügung[1)4)30)].

Die naß-chemischen Arbeiten (Aufarbeitung und Reinigung von ^{241}Am, Fällungsreaktionen von AmF_3), das Vorbereiten, Wiegen und Mischen der Proben für die Reduktionen und die Herstellung der Röntgenkapillaren (Füllen, Abschmelzen) wurden in einer Standard-Berkeley Glove-Box durchgeführt[1)4)30)].

Für die Reduktionsreaktionen zur Darstellung der Silicide, Germanide und Gallide wurde eine Berkeley-Piano-Box[1)4)30)] verwendet, in der eine Hochvakuum-Apparatur installiert ist.

Die in 7. und 8. beschriebenen Americiummetall- und Americiumtrijodiddarstellungen wurden in einem eigens für diese Versuche umgebauten Abzug durchgeführt (7.2.1.).

3.3.1. Standard-Berkeley Glove-Box

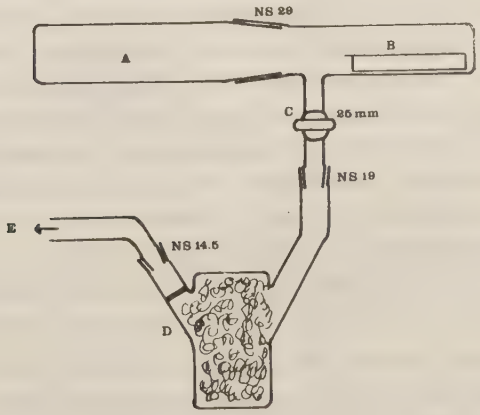
Die Erkenntnisse bei der Darstellung des Americiummonosilicids[1)2)] setzten für die weiteren Unter-

suchungen eine Änderung der Versuchsanordnung voraus.

Die Reduktion in der Quarzkapillare wurde zugunsten der Reaktion im Korundtiegel aufgegeben. So konnte mit Ansätzen von 1-5 mg AmF_3 gearbeitet werden. Diese Änderung machte einige Um- und Einbauten in der Glove-Box notwendig.

Als erstes wurde die in 3.2. erwähnte Trockenpistole eingebaut. Die Tockenzeiten für das AmF_3 konnten jetzt im Gegensatz zu früher auf 1-2 Tage verkürzt werden. Das hatte unter anderem den Vorteil, daß die durch die hohe Aktivität des ^{241}Americiums bedingte Zersetzung des Polyethylenzentrifugenröhrchens weitgehend vermieden werden konnte.

Abb.1 Trockenpistole



A Probenbehälter
B Trockenmittelbehälter
C Durchgangshahn
D Filter mit Glaswolle und Fritte
E Ölpumpe

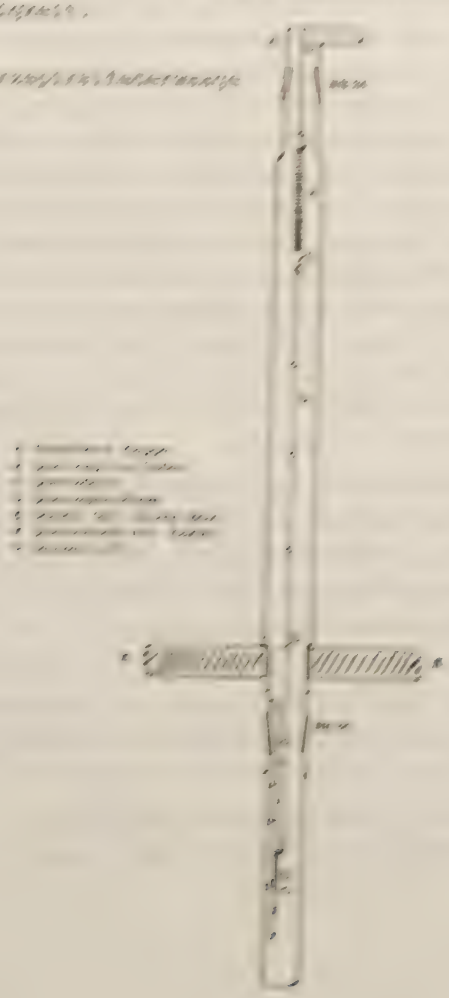
3.3.1.1. Quarzspiralfederwaage

Eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung von Phasensystemen ist, exakte Einwaagen der einzelnen Komponenten vorgeben zu können. Unserem Labor stand keine Wäge-Glove-Box zur Verfügung (Ab Mitte des Jahres 1980 Inertgas-Glove-Box mit Analysenwaage). Die Wägung kleinster radioaktiver Substanzmengen mittels mehrerer ineinander gesteckter Schliffwägegläschen auf einer offenen Analysenwaage ist mit zu vielen Fehlern und Risiken behaftet.

Gehaltsbestimmungen von ^{241}Americium-Lösungen über Low-Geometry Messungen (2.5.) können zwar innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen erfolgen, doch treten dann bei der Fluoridfällung (3.2.) nicht-reproduzierbare Fehler durch Verluste beim Abpipettieren und Auswaschen auf.

Deshalb wurde in die Glove-Box eine Quarzspiralfederwaage eingebaut. Die Quarzspiralfeder (Thermal Syndicate, London, Thermal-Quarz-Schmelze, Wiesbaden, T/A9S/72No3) hat eine vorgegebene maximale Belastbarkeit von 500 mg bei einer Auslenkung von 32 cm. Die angegebene Sensitivität[31] von 56.4 cm/g konnte durch Eichmessungen bestätigt werden. Eine Reihe von Eichgewichten aus Quarzfäden (in Methanol gelagert) sind auf der Quarzfadentorsionswaage (Sensitivität : 84.7 ng/Skt) gewogen worden. Für die Spiralfederwaage wurde eine Sensitivität von 1.789 mg/mm $\pm$ 0.008 mg/mm ermittelt.

In der Theorie der elastischen Waagen wird bei der Definition der Empfindlichkeit genau zwischen den Begriffen Sensitivität und Sensibilität unterschieden[31].



Am unteren Ende der Spirale wurde aus Quarzfäden (Ø 1 mm) ein Gestänge angebracht, das je nach Bedarf verlängert oder verkürzt werden kann. Am Quarzgehänge ist ein "Sessellift" eingehängt, in den der Korundtiegel (Reduktionstiegel, 3.3.1.2.) gestellt werden kann.

An der Spirale, dort wo das Quarzgestänge eingehängt ist, wurde ein waagerechter Quarzdorn angeschmolzen. Dieser Dorn wird mit einer Mikroskopierleuchte angestrahlt. Durch das Fernrohr eines Kathetometers beobachtet man nun diesen Dorn. Bei richtiger Beleuchtung ergeben sich an den Grenzflächen des Dorns zwei feine Lichtstreifen, die im Fadenkreuz des Fernrohrs exakt und reproduzierbar fixiert werden können. Nun können die Auslenkungen der Spiralfeder gemessen werden (Ablesegenauigkeit des Kathetometers $\pm$ 0.01 mm; Firma Spindler & Hoyer, Göttingen). Das Kathetometer steht auf einem eigens angefertigten Gestell aus Gußeisen, um Veränderungen der Nullage durch Erschütterungen weitgehends zu vermeiden.

Die Installation der Quarzspiralfederwaage in die Glove-Box und die Eichung der Waage haben sich unter Berücksichtigung der Strahlenschutzbestimmungen als äußerst langwierig erwiesen. Herr W.Schuster hat mich dabei tatkräftig unterstützt.

Für die in 3.4., 4., 5.2., 7.3. und 8.2. beschriebenen Versuche stand jetzt ein Wägesystem zur Verfügung, das trotz komplizierter Handhabung eine Genauigkeit der Einwaagen mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 0.5% erlaubte.

Die Messung jeder einzelnen Gewichtskomponente (Nullpunkt, Korundtiegel leer, Korundtiegel + AmF_3, Korund-

tiegel + AmF_3 + Reduktionsmittel) erfolgte über jeweils zehn Einzelmessungen.

3.3.1.2. Tiegelsystem

Über die Darstellung des Americiummonosilicids in der Quarzröntgenkapillare wurde berichtet[1)2)]. Folgende Nachteile kennzeichneten dieses Verfahren:

die Reduktionskomponenten konnten sich beim Füllen der Kapillare entmischen,

die thermische und chemische Belastung der Quarzkapillare konnte bei Reduktionszeiten von mehr als 30 Minuten und Temperaturen von über 1000°C zum Bruch der Kapillare führen,

bei der Siliciddarstellung reagierte ein Teil des eingesetzten Siliciums nach folgender Gleichung ab

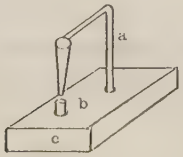
$$Si + SiO_2 \longrightarrow 2\ SiO$$

und veränderte so, nicht-reproduzierbar, die Stöchiometrie der Reaktion .

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Silicid-, Germanid- und Galliddarstellungen wurden deshalb in einem Al_2O_3-Mikrotiegel vom Typ Degussit 23 der Firma Degussa durchgeführt (Ø 3,8 mm, h = 4 mm).

Zum Beladen dieser Korundtiegel wurde folgende Vorrichtung gebaut[26)].

Abb. 3 Tiegelfüllvorrichtung

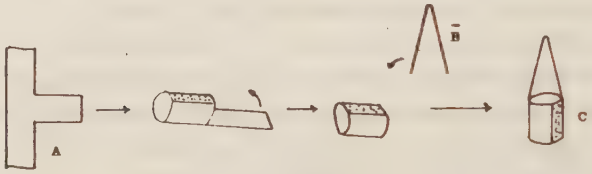


a schwenkbarer Trichter
b Korundtiegel
c Plexiglasplatte

Mit dieser simplen Trichterbühne hat man in der Glove-Box einmal beide Hände frei und kann zudem fast verlustfrei die Reaktionskomponenten in die Tiegel füllen.

Die vorher abgewogenen Reagenzien wurden im Tiegel mit einem Quarzstab innig verrieben und zu einer Tablette gepreßt. Dann wurde der Al_2O_3-Tiegel in einen Tantalkorb gestellt. Das Schema der Herstellung dieses Korbes aus Tantalblech zeigt die Abb.4.

Abb. 4 Herstellung des Tantalkorbes



A Tantalblech (0.1mm)
B Tantaldraht (0.01mm)
C Tantalkorb (h 7mm, ø 5mm)

Der Tantalkorb ist notwendig, da die Heizung des Al_2O_3-Tiegels induktiv erfolgt (3.3.2.). Der Tantalkorb mit Korundtiegel wurden anschließend in die Piano-Box überführt (3.3.2.).

3.3.1.3. BeO-Tiegel

Als Alternative zur Verwendung von Korundmikrotiegeln wurden Mikrotiegel aus BeO hergestellt. Dazu

wurde die Methode des Dry-Pressing[32] angewendet.

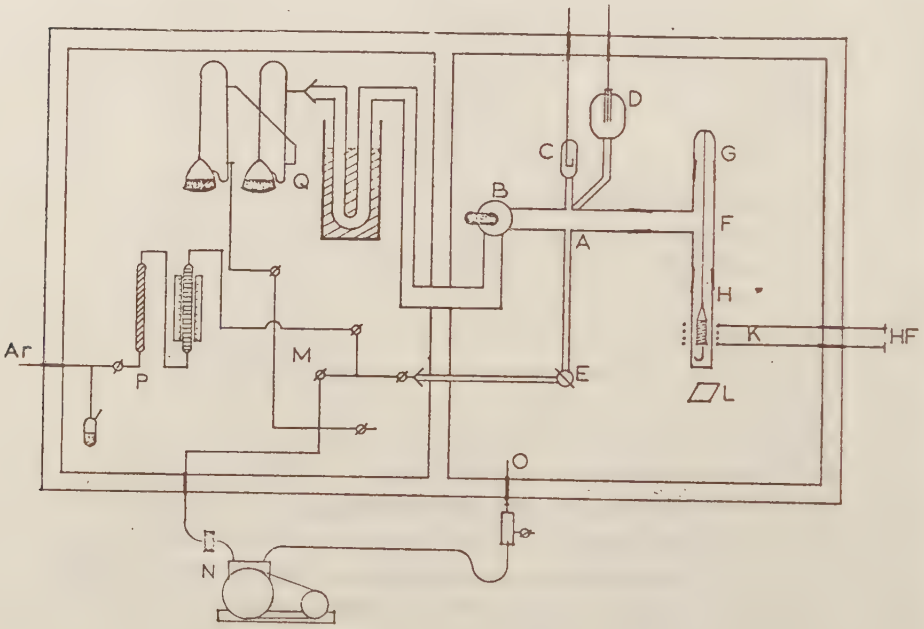
Als Ausgangsmaterial diente feinstes BeO-Pulver mit einer Korngröße von ungefähr 200 mesh und eine 20%-ige Lösung von Paraffin in CCl_4. 8g des BeO-Pulver wurden solange mit dieser Lösung behandelt, bis eine knetbare, homogene Masse entstand. Diese wurde zunächst in einer Stahlform zu Tiegeln von ca 5 mm Länge und 2 mm Durchmesser gepreßt. Da die Handhabung von Tiegeln dieser Größe sehr schwierig war, wurde eine etwas größere, selbstgefertigte Glasform zum Pressen eingesetzt. Auf diese Weise entstanden Rohtiegel von etwa 8 mm Länge und 3.5 mm Durchmesser, die im Tockenschrank auf 150°C erhitzt wurden. Diese vorgetrockneten Formen zerbrachen jedoch schon beim Berühren mit der Pinzette. Der zweite Ansatz wurde deshalb noch feucht im Simon-Müller-Ofen für eine Stunde auf 950°C erhitzt. Die so erhaltenen Formen ließen sich mühelos in eine Aluminiumoxidröhre überführen, die sich zum Glühen im Rhodiumofen (Heraeus) eignete. In diesem Ofen stellte sich nach vierstündigem Heizen die Maximaltemperatur von 1750°C ein. Nach einer weiteren Stunde wurde die Temperatur langsam heruntergeregelt. Bei diesem Prozess schrumpften die Tiegel um etwa 25%. Ihre Stabilität war bei vorsichtiger Handhabung ausreichend. Bessere Stabilität würde man erreichen, wenn man die Tiegel bei mindestens 1950°C glühen könnte, da bei diesen Bedingungen Rekristallisation eintritt.

Die Verwendung dieser BeO-Tiegel wurde jedoch nach wenig erfolgreichen Versuchen (3.4.) aufgegeben.

3.3.2. Berkeley-Piano Box

Die Piano-Box wurde in meiner Diplomarbeit[1)30)] bereits ausführlich beschrieben. Wie aus Abbildung 5 zu sehen ist, besteht diese Box aus einer aktiven und einer inaktiven Hälfte.

Abb. 5 Berkeley-Piano Box



Im aktiven Abschnitt ist Teil A der Hochvakuumapparatur (Duranglas) eingebaut. Er besteht im wesentlichen aus dem Kreuzstück A, das vom Eckhahn B (Bohrung 25mm) wegführt. Dieser Hahn ist mit einem asbest-

isolierten Heizdraht umwickelt.

An der Abzweigung C sitzt eine Thermotronröhre zur Messung des Vorvakuumdruckes (Leybold, Thermoelektrisches Vakuumeter -10^{-3}Torr).

An der Stelle D wird mit einer Bayard-Alpert-Röhre der Druck für Bereiche 10^{-3}-10^{-8}Torr gemessen (VMU, Hereaus).

Die dritte Abzweigung E mit kleinem Eckhahn führt in den inaktiven Teil der Piano-Box. Über E wird das Vorvakuum (Ölpumpe N) angelegt. Über diese Zuführung kann auch die gesamte Reduktionsapparatur mit Luft oder Argon geflutet werden.

Das T-Stück F sitzt an einem Schliff NS 45. Dies ist der eigentliche Reaktionsrezipient. Er besteht aus drei Teilen: T-Stück F, Kappe G mit Haken und Reduktionsrohr H.

Das Reduktionsrohr H ist aus Quarz, da bei Versuchstemperaturen von mehr als 1000°C und Reaktionszeiten von oft mehr als einer Stunde erhebliche Abwärmen auftreten können.

An einem Quarzstabgehänge ist das Tiegelsystem J (Tantaltiegel,3.3.1.2.) befestigt. Es wird induktiv über die wassergekühlte Hochfrequenzspule K (Kupfer) aufgeheizt (HF-Röhrengenerator IG3/1.5, F.Hüttinger Freiburg).

Die Temperaturen des Tiegelsystems J werden mit einem Mikrostrahlenpyrometer (Präzisions-Glühfadenpyrometer, Pyro-Werk Hannover) entweder indirekt über den Spiegel L oder durch direktes Anpeilen des Tantalkorbes gemessen. Die Temperatur konnte mit einer Genauigkeit

von ±25°C für die Bereiche 900°C-1400°C gemessen werden.

Im inaktiven Teil der Piano-Box ist das Hahnsystem M so angelegt, daß es sowohl als Vorvakuumanschluß geschaltet werden kann, als auch als Belüftungssystem (Luft,Argon). Über das Filter N saugt die Ölpumpe (außerhalb der Box) ab. Die möglicherweise radioaktive Abluft der Ölpumpe wird über das Ölfilter O in den aktiven Teil der Box zurückgeblasen.

Das System P dient zur Reinigung des Argongases. Es besteht aus einem Trockenrohr ($MgClO_4$) und einem widerstandsbeheizten Ofen mit einem Quarzrohr, das mit Calcium gefüllt ist. Der Argongasdruck kann über ein Hg-Manometer kontrolliert und reguliert werden.

Über den Haupthahn B sind bei Q die beiden hintereinander geschalteten Hg-Diffusionspumpen mit Kühlfalle (N_2) angeschlossen. Diese Anordnung erlaubt Enddrücke bis 5×10^{-7} Torr.
Da in einer Glove-Box die Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt ist, wurden an die HV-Apparatur A folgende Bedingungen gestellt:

leichte Zugänglichkeit aller Bedienungsgriffe,
unkomplizierte Handhabung der Hähne und Schliffe,
leichte Auswechselbarkeit aller Teile,
einfache An- und Umbaumöglichkeiten,
sämtliche Reparaturen, auch Glasbläserarbeiten müssen innerhalb der Box durchgeführt werden können.

3.4. Darstellung der Americiumsilicide

Getrocknetes AmF_3 (3.2.) wurde, wie beschrieben, auf der Quarzspiralfederwaage abgewogen. Nach folgenden allgemeinen Reaktionsgleichungen wurden in ausgeglühten Quarzmikrotiegeln auf der Analysenwaage die entsprechenden Mengen an Siliciumpulver vorgewogen.

$$4\ AmF_3 + 7\ Si \longrightarrow 4\ AmSi + 3\ SiF_4$$

$$4\ AmF_3 + 11\ Si \longrightarrow 4\ AmSi_2 + 3\ SiF_4$$

$$4\ AmF_3 + 9\ Si \longrightarrow 2\ Am_2Si_3 + 3\ SiF_4$$

$$12\ AmF_3 + 29\ Si \longrightarrow 4\ Am_3Si_5 + 9\ SiF_4$$

$$20\ AmF_3 + 27\ Si \longrightarrow 4\ Am_5Si_3 + 15\ SiF_4$$

Nachdem die Mischungen an AmF_3/Si auf der Spiralfederwaage nochmals exakt nachgewogen wurden, wurden sie im Korundtiegel gründlich vermischt und zu einer Tablette gepreßt (3.3.1.2.). Im Tantalkorb wurde der Korundtiegel in die Piano-Box geschleust und in die HV-Apparatur gehängt (3.3.2.). Bei einem Druck, der nicht über 5×10^{-6} Torr liegen sollte, wurden die Proben während 15-25 Minuten langsam auf maximal 980°C aufgeheizt.

Anhand des Druckanstieges bis maximal 5×10^{-4} Torr konnte die Bildung von SiF_4 verfolgt werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß AmF_3 bereits bei Temperaturen von 850°C-950°C reduziert wurde. Anschließend wurde wieder bis mindestens 5×10^{-6} Torr abgepumpt.

Unter diesem Ausgangsdruck wurde nun bei maximal 1200°C die Siliciddarstellung gefahren. Versuche,

bei denen diese Temperatur überschritten wurde (Tab.9), zeigten, daß Americium-Metall in merklichen Mengen aus dem Korundtiegel verdampfte und sich am Quarzrezipienten H niederschlug. Dadurch wurden die stöchiometrischen Verhältnisse derart gestört, so daß oft keine Identifikation der Proben mehr möglich war. Die Reaktionszeiten betrugen 30-60 Minuten.

Es hatte sich auch als vorteilhaft erwiesen, nach der Reaktion das entstandene Silicid mindestens 2 Stunden bei 800°C-950°C und unter einem Druck von 5×10^{-6} Torr zu tempern.

Nach dem Abkühlen wurde der Tantalkorb wieder in die Glove-Box zurückgeschleust und das entstandene Silicid unter dem Operationsstereomikroskop untersucht.

War die Reduktion erfolgreich, so konnte ein homogenes Reaktionsprodukt beobachtet werden. Inhomogene Produkte wurden nochmals im HV bei 1100°C-1200°C über eine Stunde behandelt.

Mit Ausnahme der Monosilicide, die eine schwarze Farbe und kohleartiges Aussehen zeigten, schienen die übrigen Silicide metallisch glänzend und zeigten filigranartig vernetzte, feine Kristalle auf.

Tabelle 8 zeigt die Einwaagen für die dargestellten Silicide auf, Tabelle 9 die dazugehörigen Versuchsbedingungen.

Tabelle 8 Stöchiometrie der dargestellten Silicide

Nr.	AmF_3 (mg)	Si (mg) theor.	Si (mg) exp.	Silicid gesucht	Silicid berechn.*	Tiegel	Bemerkungen
1	1.4	0.336	0.33	$AmSi_2$	-	Kapillare	kein Ergebnis
2	1.5	0.247	0.25	AmSi	-	BeO	kein Ergebnis
3	4.5	0.74	0.76	AmSi	-	Al_2O_3	Am verdampft
4	4.5	0.74	0.75	AmSi	-		Am verdampft
5	4.0	0.66	0.68	AmSi	-		Einwaagefehler
							3-5 als $AmSi_2$ idft.
6	7.95	1.31	1.35	AmSi	$AmSi_{1.0}$		
7	5.62	1.45	1.44	$AmSi_2$	$AmSi_{1.98}$		
8	7.53	1.59	1.60	Am_2Si_3	$Am_2Si_{3.03}$		
9	6.23	1.42	1.43	Am_3Si_5	-		als pseudo Am_2Si_3
10	2.14	0.271	0.280	Am_5Si_3	$Am_5Si_{3.23}$		
11	1.02	0.216	0.229	Am_2Si_3	-		kein Ergebnis
12	3.21	0.679	0.671	Am_2Si_3	$Am_2Si_{2.95}$		
13	5.88	0.966	0.990	AmSi	$AmSi_{1.04}$		
14	4.79	1.088	1.090	Am_3Si_5	-		als pseudo Am_2Si_3
15	4.90	0.623	0.660	Am_5Si_3	$Am_5Si_{3.4}$		
16	4.22	1.092	1.108	$AmSi_2$	$AmSi_{2.04}$		
17	4.69	0.992	1.002	Am_2Si_3	$Am_2Si_{3.05}$		

*Berechnetes Silicid ergibt sich aus Über- bzw. Unterschuß an eingewogenem Silicium

Tabelle 9 Versuchsbedingungen zur Silicidarstellung

Nr.	max. Druck $[10^{-6}$ Torr]		max. Temp. [°C]		Zeit [min]		Bemerkungen
	Anf.	Red. Reakt.	Red.	Reakt.	Red.	Reakt.	
1	8	20 20	800	1080	20	15	4h Tempern
2	4	15 45	970	1310	10	33	
3	4	70 150	980	1400	25	33	Am-Dampf
4	3	10 70	940	1410	22	65	Am-Dampf
5	3	25 10	980	1180	16	35	
6	5	10 30	850	1080	9	22	
7	4	15 20	890	1100	12	30	
8	4	10 50	900	1120	14	35	
9	5	10 300	920	1150	25	45	
10	5	30 15	950	1150	15	60	Versuche 10-17
11	4	50 20	970	1100	10	30	2h bei Reduktions-
12	3	80 30	950	1120	20	30	temperatur getem-
13	2	30 15	930	1080	25	60	pert.
14	3	80 20	900	1100	20	60	
15	1	50 20	950	1090	20	60	
16	2	30 30	950	1050	20	60	
17	2	50 30	900	1180	20	60	

4. Versuche zur Darstellung eines Americiumgermanids

Die erfolgreiche Darstellung der Americiumsilicide ließ auf eine ebenso problemlose Herstellung der Germanide hoffen. Als Referenz diente das System Plutonium-Germanium mit drei Verbindungen der Zusammensetzung $PuGe_2$, $PuGe_3$ und Pu_2Ge_3 [16)18)33)].

Tabelle 10 Plutonium-Germanide

Phase	Strukturtyp
Pu_2Ge_3	pseudo AlB_2
$PuGe_2$	$ThSi_2$
$PuGe_3$	$AuCu_3$

Versuche zur Darstellung des Di- und des Trigermanids wurden unternommen.

$$4\ AmF_3 + 11\ Ge \longrightarrow 4\ AmGe_2 + 3\ GeF_4$$

$$4\ AmF_3 + 15\ Ge \longrightarrow 4\ AmGe_3 + 3\ GeF_4$$

Die Versuchsanordnungen und -bedingungen erfolgten analog denen der Siliciddarstellungen.

Im Vergleich mit den Reduktionen durch Silicium, durften in diesem Fall bei Drücken von 5×10^{-6} Torr die Reaktionstemperaturen nicht über 1100°C liegen, da sonst Germanium im Rezipienten verdampfte.

Tabelle 11 zeigt die Einwaagen zur Darstellung der Germanide, Tabelle 12 die dazugehörigen Versuchsbedingungen auf.

Tabelle 11 Einwaagen zur Germaniddarstellung

Nr.	AmF_3 (mg)	Ge (mg)		Germanid	Bemerkungen
		theor.	exp.		
18	2.26	2.05	2.08	$AmGe_3$	Überschuß an Ge, da
19	6.53	5.92	6.10	$AmGe_3$	die Bildung von GeF_2
20	5.26	4.77	5.50	$AmGe_3$	neben GeF_4 nicht aus-
21	4.01	2.66	2.73	$AmGe_2$	geschlossen werden
22	4.39	2.92	3.12	$AmGe_2$	konnte.
23	2.32	1.54	1.70	$AmGe_2$	

Tabelle 12 Versuchsbedingungen zur Germaniddarstellung

Nr.	max. Druck $[10^{-6}$Torr$]$			max. Temp. $[°C]$		Zeit $[min]$	
	Anf.	Red.	Reakt.	Red.	Reakt.	Red.	Reakt.
18	5	200	50	970	1200	10	30
19	50	50	50	940	1130	20	30
20	2	100	50	1020	1160	10	40
21	3	40	30	960	1040	20	45
22	2	20	10	840	1120	5	50
23	3	50	8	1050	1160	10	80

4.1. Betrachtung der Versuchsergebnisse

Bei allen Versuchen wurden inhomogene Reaktionsprodukte erhalten. Die jeweiligen Strichdiagramme aus den Pulveraufnahmen konnten mit keiner der oben angegebenen Analogverbindungen verglichen werden.

Warum die Darstellungsversuche der Germanide zu keinen deutbaren Ergebnissen führten, kann nur vermutet werden. Möglicherweise bildete sich als Reaktionsprodukt nicht nur GeF_4, sondern bei diesen Temperaturen auch GeF_2. Dadurch wäre die Stöchiometrie der Reaktionen nicht-reproduzierbar geändert worden.

Auch die Inhomogenität der Reaktionsprodukte konnte nicht erklärt werden. Unter Umständen reichen die Bildungswärmen von GeF_4 bzw. GeF_2 und die Zunahme an Entropie durch die Bildung der gasförmigen Reaktionsprodukte nicht aus, um die Reaktionen bei Temperaturen zwischen 900°C-1100°C in Richtung der Germanidbildung ablaufen zu lassen.

Im Vergleich dazu steht bei der Siliciddarstellung der Bildungswärme des SiF_4 von 1548 kJ/mol die Standardbildungsenthalpie des AmF_3 mit 1649 kJ/mol[28)34)] gegenüber. Nimmt man an, daß die Bildungsenthalpien der Americiumsilicide mit denen der Plutoniumsilicide vergleichbar sind ($PuSi_2$ 59 kJ/mol, Pu_3Si_5 63 kJ/mol, PuSi 75 kJ/mol, Pu_5Si_3 67 kJ/mol[16)]), so ergibt sich ein ΔH_o für die Gesamtreaktion von 470 kJ/mol gebildeten Silicids. Da aber das Enstehen von gasförmigen SiF_4 mit einer Zunahme an Entropie verbunden ist, kann man für ΔG einen noch günstigeren Wert annehmen. Das beweist der relativ glatte Reaktionsverlauf bei Temperaturen von 1000°C-1200°C.

5. Darstellungsversuche eines Americiumgallids

Parallel zu den Darstellungsversuchen der Germanide sollten, ebenfalls in Analogie zum System Pu-Ga, binäre Gallide des Americiums hergestellt und identifiziert werden[18)35)36)37)38)39)40)].

Tabelle 13 Übersicht binärer Pu-Ga-Verbindungen

kubisch	tetragonal	hexagonal	orthorhombisch
Pu_3Ga	Pu_3Ga	$PuGa_2$	$PuGa_4$
	Pu_5Ga_3	$PuGa_3$	
	PuGa		
	$PuGa_6$		

Der Hauptgrund, daß die unten beschriebenen Versuche nicht zum Erfolg führten, dürfte in den zu kleinen Ansatzmengen liegen. Während Ellinger et al.[35)] mit Einwaagen nicht unter 5 g für das Pu-Ga-System arbeiten konnten, mußten wir mit Ansätzen von maximal 4-5 mg operieren. Die dabei aufgetretenen Probleme sollen beschrieben werden.

5.1. Inaktive Vorversuche

5.1.1. Darstellungsversuch einer $NdGa_x$-Verbindung

5.1.1.1. Einwaagen von Gallium im Bereich 1-10 mg

Eine quantitative Umsetzung von AmF_3 mit dem Reduktionsmittel ist nur dann erfolgreich, wenn die Reaktionskomponenten feinpulverisiert und homogen vermischt als Pressling im Korundtiegel vorliegen. Bei

den Silicid- und Germaniddarstellungen war das kein Problem. Bei den Versuchen zur Gallidbildung traten jedoch allein für die Herstellung von wägefähigem Gallium im Bereich 1-10 mg unerwartete Schwierigkeiten auf.

Der niedrige Schmelzpunkt des Galliums von 29.5°C[34)] verhinderte ein Zerstoßen und Pulverisieren des Ga-Metalls im Mörser. Die auftretende Reibungswärme ließ das Gallium teilweise schmelzen. Anstelle eines feinen Pulvers bildete sich auf dem Pistill und in der Reibschale ein feiner, schwer entfernbarer Belag, der teilweise aus Galliumoxid bestand.

Kühlte man Gallium vorher z.B. mit flüssigem N_2 ab, dann war es zu hart und zu spröde.

Der Versuch geschmolzenes Gallium mit einer Mikropipette aufzuziehen und es dann wieder in Wärme und mit Hilfe von Preßluft in ein Aceton/Trockeneis-Gemisch tropfen zu lassen, mißlang völlig. Das Gallium blieb in der Pipette.

Ebenso unbrauchbar erwies sich die Idee, flüssiges Gallium durch ein feines Sieb zu streichen. Entweder verstopfte das Sieb, oder die erhaltenen Tropfen waren zu groß und damit zu schwer.

Beim Lösen von Gallium in siedendem Toluol und anschließendem langsamen Abkühlen unter heftigem Schütteln erhielten wir zwar Kügelchen in verwendbarer Größenordnung, doch waren diese Kügelchen fast ausnahmslos mit einer Oxidhaut überzogen.

Das Ziehen feiner Galliumfäden aus der Schmelze mißlang völlig.

Nur eine Methode erwies sich für uns als akzeptabler Kompromiß. Dabei wurde flüssiges Gallium auf einen Objektträger (Glas) gebracht, mit einem zweiten Objektträger zu einer dünnen Folie gepreßt und dabei langsam abgekühlt. Die hauchdünne Galliumfolie wurde dann mit einem Skalpell vorsichtig abgeschabt. Dieses Gallium hatte jetzt die verwendbare Teilchengröße und zeigte noch weitgehend metallischen Glanz.

Trotzdem konnte dann beim zeitraubenden Abwiegen in der Quarzspiralfederwaage unter Normalatmosphäre die Oxidbildung auf den Galliumteilchen nicht vermieden werden. Außerdem konnten wir das Gallium nicht mit dem NdF_3-Pulver vermischen und verreiben.

5.1.1.2. Reduktion von NdF_3 mit Ga im Korundtiegel

Aus einer salzsauren Nd^{3+}-Lösung wurde durch Zugabe von 40%-iger HF-Lösung NdF_3 gefällt. Das Fluorid wurde abzentrifugiert, mit Wasser und Methanol gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Das NdF_3 war fliederfarben[41]. Für den inaktiven Pilotversuch wurde die Darstellung von $NdGa_2$ ausgewählt[42].

$$NdF_3 + 3\ Ga \longrightarrow NdGa_2 + GaF_3$$

Die Reduktion wurde in der HV-Apparatur in der Piano-Box (3.3.2.) gefahren unter den gleichen Bedingungen, die auch für die Americiumsiliciddarstellung angewendet wurden.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei Drücken von 5×10^{-6} Torr und Temperaturen von >950°C Gallium verdampft. Um die quantitative Umsetzung zu gewährleisten, wurde eine Reaktionstemperatur von 900°C

nicht überschritten.

Tabelle 14 Versuchsbedingungen für $NdGa_2$

Einwaagen [mg]	
NdF_3	2.5
Ga	2.6
max. Druck [10^{-6}Torr]	
Ausgang	30
Reaktion	8
max. Temp. [°C]	
Reaktion	910
Zeit [min]	80

Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgut unter dem Stereomikroskop untersucht. Am Boden des Korundtiegels lag das nicht umgesetzte NdF_3, darüber hatten sich kleine Kügelchen aus Gallium gebildet. Diese Galliumkügelchen wiesen eine ähnlich hohe Oberflächenspannung auf wie Quecksilberkügelchen.

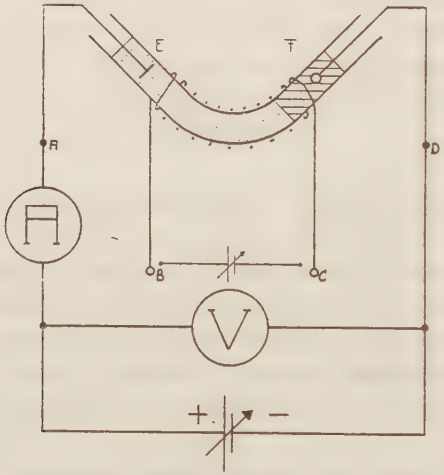
5.1.1.3. Schmelzflußelektrolyse des Systems NdF_3/Ga

Der Versuch $NdGa_2$ durch Schmelzflußelektrolyse herzustellen, zeigte deutlich die Probleme einer solchen Versuchsanordnung im Mikromaßstab[41)43)].

Im Teil E des U-förmig gebogenen Quarzrohres befand sich das Gemisch aus NdF_3 und dem Eutektikum NaF/NaCl, im Schenkel F die stöchiometrische Menge an Gallium. Das U-Rohr war mit einem Heizdraht aus Kanthal umwickelt. Das System wurde anfangs auf ca 400°C erhitzt,

damit sich im U-Rohr eine homogene Schmelze ausbilden sollte (B,C Kanthaldrahtheizung). Zwei dünne Graphitstifte dienten als Elektroden. Die eine tauchte als Anode (A) in das NdF_3/Eutektikum-Gemisch ein, die andere (D) in das geschmolzene Gallium und sollte somit eine Gallium-Kathode darstellen.

Abbildung 6 Schematische Darstellung der Schmelzflußelektrolyse

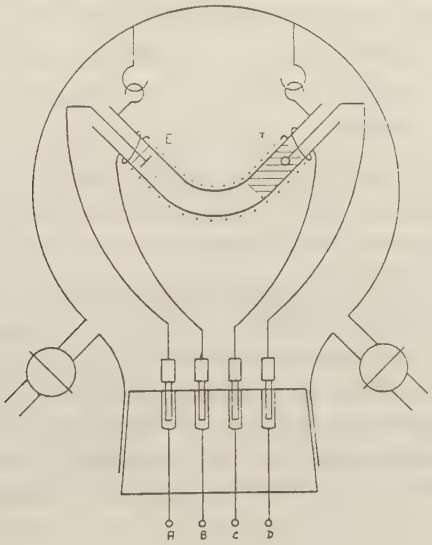


Bei einer Ausgangsspannung von 2.5 V und einer Temperatur von 900°C sollte Nd^{3+} (Festkörperpotential in Schmelze,gemessen in aprotischen Lösungsmitteln, für Nd^{3+}/Nd 2.1413 V[41]) zur Gallium-Kathode wandern und nach erfolgter Reduktion sich in flüssigem Gallium zur Bildung von $NdGa_2$ lösen. Zur vollstän-

digen Reduktion des Nd^{3+} wurde gegen Ende der Elektrolyse die Spannung auf 4 V erhöht.

Durch ein Stereomikroskop konnte aber bereits bei der Bildung der Schmelze das Entstehen von Luftbläschen beobachtet werden. Die Ursache dafür lag sicher einmal daran, daß das blasenfreie Füllen eines Kapillarrohres problematisch ist. Zum anderen waren beide Schenkel des U-Rohres während der Reaktion offen gegen Luft. Abhilfe dagegen könnte eine geschlossene Schmelzflußelektrolyseapparatur bieten, die entweder unter Argongas oder unter HV betrieben werden kann. In Abbildung 7 wird der Vorschlag für eine solche Versuchsanordnung gemacht.

Abbildung 7 Vorschlag für HV-Schmelzflußelektrolyse



Die Luftbläschen bewirkten auch die Bildung einer passivierenden Oxidhaut auf dem Gallium. Die inaktiven Vorversuche der Schmelzflußelektrolyse zeigten trotz mehrmaligen Anlaufs keinen Erfolg.

5.2. Darstellungsversuch eines Am-Gallids aus den Elementen

Als letzte Möglichkeit zur Herstellung eines Gallids bot sich die direkte Umsetzung von metallischem Am mit Ga im Hochvakuum an. Die Reaktion sollte in zwei Stufen erfolgen.

$$4\ AmF_3 + 3\ Si \longrightarrow 4\ Am + 3\ SiF_4 \quad (1)$$

$$4\ Am + 8\ Ga \longrightarrow 4\ AmGa_2 \quad (2)$$

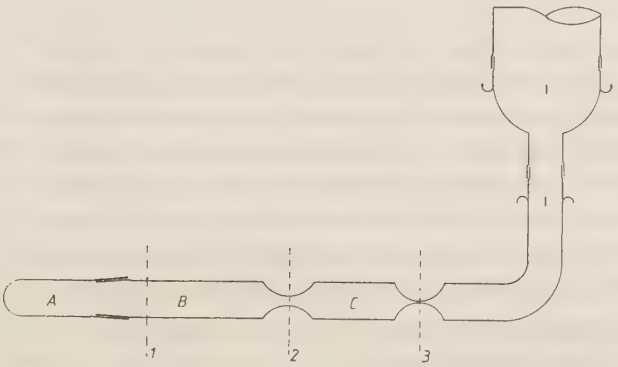
Tabelle 15 Einwaagen zur Digallidbildung

Nr.	AmF_3	Si	Ga	
24	4.45	0.314	2.08	mg

Abbildung 8 zeigt die verwendete Versuchsanordnung. Die Quarzapparatur I wurde anstelle des Reaktionstubus H in die HV-Apparatur (3.3.2.) eingebaut.

Mit Hilfe eines mikrurgischen Glaslöffels wurde die stöchiometrische Menge Gallium in die Kammer C gefüllt. In die Kammer B wurde ein Al_2O_3-Tiegel gelegt, der mit dem Reduktionsgemisch AmF_3/Si gefüllt war. Die Tiegelöffnung schaute in Richtung Zeppelin C. Nach dem Aufsetzen der Schliffkappe A wurde bis auf 3×10^{-6} Torr evakuiert. An Stelle 1 wurde mit der

Abbildung 8 Quarzapparatur zur Bildung von $AmGa_2$



Knallgasflamme abgeschmolzen. Bei einem Druck von 2×10^{-6}Torr wurde das AmF_3 reduziert. Das entstandene Am-Metall wurde vorsichtig in die Kammer C sublimiert. Anschließend wurde der Zeppelin C an den Stellen 2 und 3 unter HV abgeschmolzen.

Diese Abschmelzvorgänge, die in der Piano-Box mit einem hohen Brand- und Explosionsrisiko verbunden waren, wurden dankenswerterweise von meinem Kollegen W.Schuster ausgeführt.

Die Quarzampulle, gefüllt mit Am- und Ga-Metall, wurde in einen Tantalkorb gestellt und in den Rezipienten H der HV-Apparatur (3.3.2.) gehängt. Bei 10^{-5}Torr und 1100°C wurde während 2 Stunden die Reaktion gefahren, danach langsam abgekühlt.

Das Reaktionsgut wurde unter dem Stereomikroskop betrachtet. Americium und Gallium hatten sich nicht miteinander umgesetzt. Das Gallium lag wieder in Form kleiner, deformierbarer Kügelchen vor. Ein Teil des Americiums war noch als metallisch glänzender Belag zu erkennen, ein Teil hatte sich mit dem Quarz der Ampulle zu einem weißlich-rosafarbenen Belag umgesetzt, der röntgenographisch nicht identifiziert werden konnte. Erstaunlich war die räumliche Trennung beider Reaktanten. Die Galliumkügelchen lagen in der einen Hälfte der Ampulle, das Americium war in die andere Hälfte gewandert.

Die Versuche zur Bildung von Americiumgalliden wurden nicht weitergeführt.

6. Röntgenographische Untersuchungen

6.1. Arbeitstechnik

Mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen wurden die dargestellten Verbindungen identifiziert.

Die stark α-aktiven Americiumpräparate mußten in abgeschmolzenen Quarzröntgenkapillaren untersucht werden. Die Kapillaren wurden nach einem in unserem Labor bewährten Verfahren abgefüllt, das eine Außenkontamination der Kapillaren verhindert[1].

In einem schmalen, unten geschlossenen Glasrohr sitzt die Kapillare, die eine trichterförmig aufgeweitete Öffnung hat. Die Öffnung des Glasrohres ist mit Pizein abgedichtet.

Nach dem Füllen der Kapillare wird diese am Trichter vorsichtig aus dem Glasrohr gezogen. Der Fuß der Kapillare wird mit einer gummiummantelten Pinzette festgehalten. Mit dem Mikrobrenner wird die Kapillare abgeschmolzen und anschließend in einem Präparategläschen aus der Glove-Box ausgeschleust. Unter dem Stereomikroskop wird die Kapillare auf Dichtigkeit geprüft. Vor dem Justieren in der Kamera wird die Röntgenkapillare vorsichtshalber noch mit 2n HCl und Aceton abgespült.

Die starke γ-Strahlung von 59 keV der Americiumpräparate trug zu einer merklichen Grundschwärzung der Röntgenfilme bei. Für die meisten Präparate wurden deshalb mehrere Aufnahmen mit wechselnden Belichtungszeiten angefertigt.

Die Intensitäten der beobachteten Linien wurden visuell geschätzt und relativ zueinander angegeben.

Tabelle 16 Arbeitsbedingungen für Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen

Gerät	Iso-Debyeflex 2002 Rich.Seifert&Co, Ahrensburg
Kamera	Ø 57.5 mm Rich.Seifert&Co, Ahrensburg
Rundblenden	Ø 0.6 mm
Röhre	Cu 2000 W 1 x 10 mm^2 F 60-10 AEG
Strahlung	CuK_α
Hochspannung	50 kV
Röhrenheizstrom	35 mA
Filter	Ni, wahlweise ungefiltert mit Ni-Folie vor dem Film
Belichtungs-zeiten	30 min, 45 min, 60 min
Röntgenfilm	Osray T4, Agfa
Entwicklung	Agfa-Entwickler G 150 Agfa-Fixierkonzentrat

6.2. Auswertung der Röntgenfilme der Silicide

Die aus den Pulveraufnahmen der Americiumsilicide erhaltenen Strichdiagramme zeigten keine Ähnlichkeiten mit denen des Am-Metalls, des AmF_3 oder des Si.

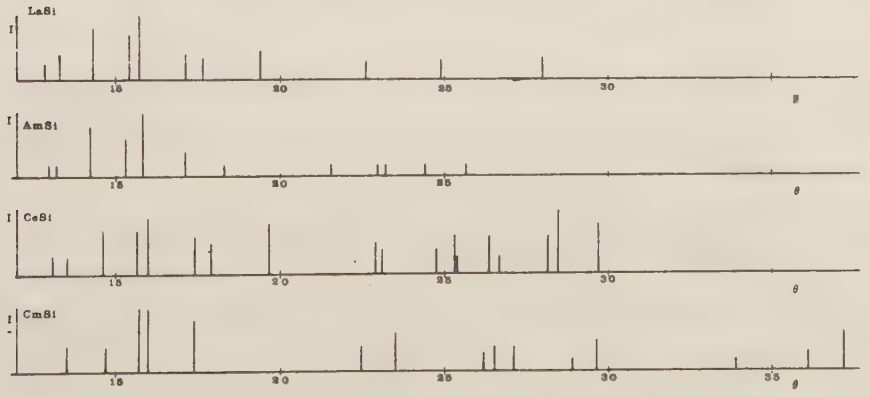
Es wurden vier unterschiedliche Typen von Strichdiagrammen beobachtet und mit denen bekannter Lanthaniden- und Actinidensilicide verglichen. Auf Grund von Vergleichen zwischen den Strichdiagrammen

der Plutoniumsilicide[13)18)], der Curiumsilicide[26)], und der Lanthanidensilicide[22)23)] gelang es, folgende Americiumsilicide zu indizieren:

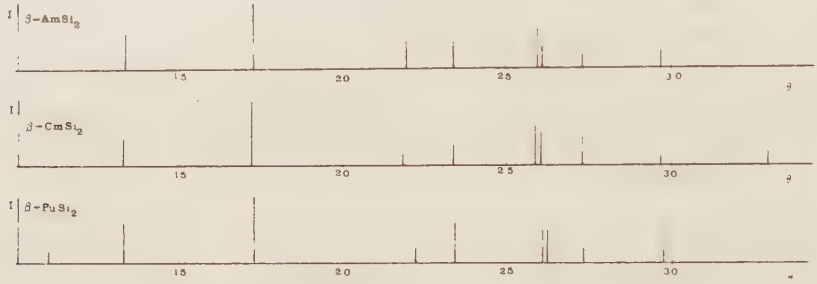
das tetragonale Am_5Si_3,
das orthorhombische AmSi,
das hexagonale "β-$AmSi_2$" und
das tetragonale $AmSi_2$.

Das Strichdiagramm der americiumreichen Phase Am_5Si_3 wurde anhand der Arbeiten von Don T.Cromer et al.[15)] untersucht.

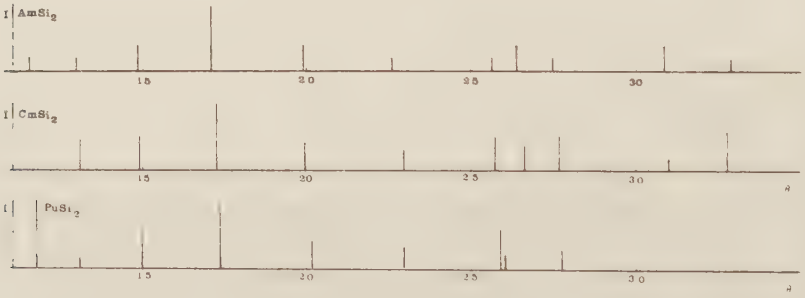
Die früheren Arbeiten[1)] über das Americiummonosilicid konnten bestätigt werden.



Die Strichdiagramme der gesuchten Verbindungen vom Typ Am_2Si_3 und Am_3Si_5 zeigten in sich Übereinstimmung. Im Vergleich mit den Systemen Pu_2Si_3 [14] und Cm_2Si_3 [25] konnte große Übereinstimmung festgestellt werden.



Über das tetragonale $AmSi_2$ wurde berichtet [2]. Das Strichdiagramm zeigte große Übereinstimmung mit dem des $PuSi_2$ [44] und dem des $CmSi_2$ [25].



6.2.1. Kristallstrukturen der Lanthaniden- und Actinidensilicide

Eine Betrachtung der Lanthaniden-[21)22)23)24)25)] und Actinidensilicide[13)14)15)16)17)18)] zeigt drei Strukturtypen auf: tetragonal, hexagonal und orthorhombisch. Eine Ausnahme bilden die beiden Uransilicide USi_3 und U_3Si[19)20)], die kubische Struktur aufweisen.

Tabelle 6 in 3.1. zeigte eine Übersicht dieser Silicide. Sie sei hier nochmals angeführt.

Tabelle 6 Übersicht der Systeme MSi_{1+x}

	tetragonal	hexagonal	orthorhombisch
M_3Si_2	La Th U Pu		
M_5Si_3	Ce Pr Pu Am	Er	
M_5Si_4	Nd		
MSi			La Ce Ho Eu Yb U Pu Am Cm
M_3Si_5		Pu	
M_2Si_3		Pu Am Cm	
MSi_2	La Ce Pr Nd Th U Pu Am Cm	Ho Er Tm Yb Lu Th U	Sm Gd Tb Dy Ho

6.2.2. Indizierung der einzelnen Americiumsilicide

Beim Vergleich der Americiumsilicide mit den anderen Actinidensiliciden wurden vorallem im Bereich kleiner θ-Winkelwerte Übereinstimmungen festgestellt.

Auf Grund dieser Übereinstimmungen wurde versucht, die Gitterkonstanten und die Indizes für die h,k,l-Werte der einzelnen Silicide nach der Verfeinerung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu berechnen.

Die Berechnungen wurden am Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München ausgeführt.

6.2.2.1. Am_5Si_3

Auf Grund der Werte für die Gitterkonstanten und unter Berücksichtigung der Auslöschungsregeln für die h,k,l-Werte der einzelnen Winkel konnte zwischen Am_5Si_3 und Pu_5Si_3 [15)18)] große Übereinstimmung festgestellt werden.
Der Phase Am_5Si_3 wurde eine tetragonale Struktur mit der Raumgruppe I4/mcm zugewiesen.

In Tabelle 17 sind die Strukturdaten für Am_5Si_3 aufgeführt, in Tabelle 18 der Vergleich der Kristalldaten von Pu_5Si_3 und Am_5Si_3.

6.2.2.2. AmSi

Die früheren Arbeiten über das AmSi wurden bestätigt[1)2)]. Im Vergleich mit LaSi, CeSi und CmSi

wurde das AmSi als orthorhombisch definiert mit der Raumgruppe Pnma.

Tabelle 19 führt die röntgenographischen Daten dieser Phase auf, Tabelle 20 einen Vergleich der Monosilicide.

6.2.2.3. "β-$AmSi_2$" (pseudo-Am_2Si_3)

Die Strichdiagramme von Am_3Si_5 und Am_2Si_3 konnten nicht voneinander unterschieden werden. Starke Ähnlichkeiten mit den Strichdiagrammen von "β-$PuSi_2$" und "β-$CmSi_2$" wurden festgestellt. Deshalb wurde für diese beiden Americiumsilicide die analoge, hexagonale Struktur des pseudo-Pu_2Si_3 vorgeschlagen. Diese Struktur ist vom Typ AlB_2.

Tabelle 21 zeigt die Röntgendaten, Tabelle 22 einen Vergleich der "β-Disilicide".

6.2.2.4. $AmSi_2$

Die Verbindung $AmSi_2$ konnte auf Grund seines Strichdiagramms leicht in die Reihe der tetragonalen Disilicide der Actiniden eingeordnet werden. Der Strukturtyp dieser Silicide ist $ThSi_2$.

Die Tabellen 23 und 24 führen die Kristalldaten und die vergleichenden Daten der Disilicide auf.

Tabelle 17 Röntgenographische Daten Am_5Si_3

$\Theta_{obs.}$	I/I_o	$Q_{obs.}$	$Q_{cal.}$	Q_o-Q_c	$D_{obs.}$	$D_{cal.}$	hkl	$\sin^2\Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{cal.}$
15.65	5	0.1225	0.1227	0.0002	2.85769	2.85485	400	0.0727	0.0729
17.15	2	0.1463	0.1458	0.0005	2.61430	2.61934	112	0.0869	0.0866
19.73	8	0.1917	0.1918	0.0001	2.28408	2.28358	222	0.1139	0.1139
22.78	10	0.2522	0.2531	0.0009	1.99138	1.98767	402	0.1498	0.1504
27.05	10	0.3480	0.3470	0.0010	1.69513	1.69756	541	0.2068	0.2062
28.15	2	0.3745	0.3758	0.0013	1.63400	1.63124	442	0.2225	0.2233
32.80	4	0.4938	0.4908	0.0030	1.42307	1.42742	800	0.2934	0.2916
36.90	5	0.6066	0.6078	0.0012	1.28392	1.28264	543	0.3605	0.3612
37.45	5	0.6222	0.6212	0.0010	1.26777	1.26877	802	0.3697	0.3691

$a_o = 11.419 \pm 0.0159$

$c_o = 5.538 \pm 0.0077$

Raumgruppe I4/mcm

Tabelle 18 Vergleich der Kristalldaten von An_5Si_3-Verbindungen

Verbindung	Pu_5Si_3	Am_5Si_3
a_o [Å]	11.409 ± 0.003	11.419 ± 0.0159
c_o [Å]	5.448 ± 0.002	5.538 ± 0.0077
Typ	W_5Si_3	W_5Si_3
Symmetrie	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	I4/mcm	I4/mcm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Volumen der Einheitszelle $\left[Å^3\right]$	709.14	722.12
röntgenographische Dichte g/cm^3	11.98	11.85

Tabelle 19 Röntgenographische Daten AmSi

$\Theta_{obs.}$	I/I_o	$Q_{obs.}$	$Q_{cal.}$	Q_o-Q_c	$D_{obs.}$	$D_{cal.}$	hkl	$\sin^2\Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{cal.}$
12.94	2	0.0844	0.0841	0.0003	3.44254	3.44770	201	0.0501	0.0499
13.20	2	0.0877	0.0880	0.0003	3.37590	3.37130	011	0.0521	0.0522
14.22	8	0.1015	0.1022	0.0007	3.13822	3.12874	111	0.0603	0.0607
15.30	6	0.1172	0.1172	0.0000	2.92144	2.92076	210	0.0696	0.0696
15.81	10	0.1249	0.1240	0.0009	2.82949	2.84036	102	0.0742	0.0736
17.10	4	0.1455	0.1447	0.0008	2.62172	2.62915	211	0.0864	0.0859
18.30	2	0.1659	0.1665	0.0005	2.45512	2.45098	202	0.0985	0.0989
21.53	2	0.2266	0.2267	0.0001	2.10058	2.10012	400	0.1346	0.1347
22.94	2	0.2556	0.2563	0.0007	1.97782	1.97516	120	0.1519	0.1523
23.20	2	0.2611	0.2612	0.0001	1.95686	1.95673	103	0.1551	0.1552
24.40	2	0.2872	0.2873	0.0001	1.86609	1.86575	410	0.1706	0.1707
25.64	2	0.3151	0.3147	0.0004	1.78152	1.78255	411	0.1872	0.1870

$a_o = 8.400 \pm 0.0149$

$b_o = 4.064 \pm 0.0072$

$c_o = 6.036 \pm 0.0107$

Raumgruppe Pnma

Tabelle 20 Vergleich der Kristalldaten von AnSi-Verbindungen

Verbindung	PuSi	AmSi	CmSi
a_o [Å]	7.933	8.400	8.287
b_o [Å]	3.847	4.064	3.914
c_o [Å]	5.727	6.036	5.954
Typ	FeB	LaSi	LaSi
Symmetrie	orthorhombisch	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4	4
Volumen der Einheitszelle $[Å^3]$	174.8	206.1	193.3
röntgenographische Dichte g/cm^3	10.15	8.67	9.36

Tabelle 21 Röntgenographische Daten "β-$AmSi_2$" (pseudo-Am_2Si_3)

$\theta_{obs.}$	I/I_o	$Q_{obs.}$	$Q_{cal.}$	Q_o-Q_c	$D_{obs.}$	$D_{cal.}$	hkl	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$
13.35	5	0.0897	0.0890	0.0007	3.33865	3.35247	100	0.0533	0.0528
17.30	10	0.1488	0.1479	0.0009	2.59232	2.60039	101	0.0884	0.0878
22.00	4	0.2361	0.2356	0.0005	2.05787	2.06005	002	0.1403	0.1400
23.45	4	0.2665	0.2669	0.0004	1.93716	1.93555	110	0.1583	0.1586
26.00	6	0.3234	0.3246	0.0012	1.75853	1.75516	102	0.1921	0.1929
26.15	3	0.3269	0.3258	0.0011	1.74915	1.75187	111	0.1942	0.1936
27.35	2	0.3552	0.3559	0.0007	1.67795	1.67624	200	0.2110	0.2115
29.75	3	0.4143	0.4148	0.0005	1.55354	1.55266	201	0.2462	0.2465

$a_o = 3.871 \pm 0.0087$ Raumgruppe P6/mmm

$c_o = 4.120 \pm 0.0093$

$\gamma = 120^\circ$

Tabelle 22 Vergleich der Kristalldaten von "β-$AnSi_2$"-Verbindungen

Verbindung	Pu_2Si_3	Am_2Si_3	Cm_2Si_3
a_o [Å]	3.876	3.871	3.870
c_o [Å]	4.090	4.120	4.145
Typ	AlB_2	AlB_2	AlB_2
Symmetrie	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	P6/mmm	P6/mmm	P6/mmm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$\pm$ 1/4	$\pm$ 1/4	$\pm$ 1/4
Volumen der Einheitszelle $\left[Å^3\right]$	53.21	53.47	53.76
röntgenographische Dichte g/cm^3	8.77	8.79	8.83

Tabelle 23 Röntgenographische Daten $AmSi_2$

$\Theta_{obs.}$	I/I_o	$Q_{obs.}$	$Q_{cal.}$	Q_o-Q_c	$D_{obs.}$	$D_{cal.}$	hkl	$\sin^2\Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{cal.}$
11.50	2	0.0669	0.0673	0.0004	3.86667	3.85428	101	0.0397	0.0400
12.94	2	0.0844	0.0848	0.0004	3.44254	3.43324	004	0.0501	0.0504
14.82	4	0.1101	0.1097	0.0004	3.01384	3.01876	103	0.0654	0.0652
17.08	10	0.1452	0.1452	0.0000	2.62469	2.62400	112	0.0862	0.0863
19.92	4	0.1953	0.1946	0.0007	2.26261	2.26704	105	0.1160	0.1156
22.60	2	0.2485	0.2481	0.0004	2.00598	2.00784	200	0.1476	0.1474
25.65	2	0.3153	0.3154	0.0001	1.78087	1.78071	211	0.1873	0.1874
26.39	4	0.3324	0.3329	0.0005	1.73437	1.73320	204	0.1975	0.1978
27.48	2	0.3583	0.3578	0.0005	1.67062	1.67182	213	0.2129	0.2126
30.84	4	0.4422	0.4426	0.0004	1.50376	1.50308	215	0.2628	0.2630
32.88	2	0.4959	0.4961	0.0002	1.42000	1.41976	220	0.2947	0.2948

a_o= 4.015 $\pm$ 0.0065 Raumgruppe $I4_1/amd$

c_o= 13.733 $\pm$ 0.0222

Tabelle 24 Vergleich der Kristalldaten von $AnSi_2$-Verbindungen

Verbindung	$PuSi_2$	$AmSi_2$	$CmSi_2$
a_o [Å]	3.98	4.015	3.96
c_o [Å]	13.58	13.733	13.72
Typ	α-$ThSi_2$	α-$ThSi_2$	α-$ThSi_2$
Symmetrie	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/amd$	$I4_1/amd$	$I4_1/amd$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4	4
Volumen der Einheitszelle [$Å^3$]	215.1	221.5	215.4
röntgenographische Dichte g/cm^3	9.11	8.91	9.25

6.3. Hochtemperatur-Röntgenkamera

Mit Hilfe einer Hochtemperatur-Röntgenkamera sollten die bereits identifizierten Americiumsilicide auf mögliche Strukturänderungen innerhalb eines Temperaturbereiches von 20°-1000°C untersucht werden.

6.3.1. Änderungen an der vorhandenen Hochtemperatur-Kamera

Unserem Labor steht eine 1958 von der Fa. Seemann, Heidelberg, erworbene Hochtemperatur-Röntgenkamera zur Verfügung. Diese Kamera ist als Doppelradius-pulverkamera ausgelegt, kann je nach Einbausatz als Tief- oder Hochtemperaturkamera verwendet werden und unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum gefahren werden.

Diese Kamera mußte als erstes den geänderten Vorschriften der RöV vom 1.3.73 angepaßt werden: neue Kamerahalterungen, passend für das Iso-Debyeflex 2002, neue Kollimatoren, Bau eines fahrbaren Schlittens für die Kamera mit einem Neigungswinkel von 6°.

Die Schutzgas- und Kühlwasservorrichtungen mußten ergänzt und zum Teil erneuert werden. Wegen der Gefahr der radioaktiven Verseuchung des Schutzgases, falls eine Röntgenkapillare platzen sollte, mußte das aus der Kamera austretende Schutzgas dem Laborabluftsystem zugeführt werden.

Die vom Präparat gebeugten Röntgenstrahlen treffen durch einen 5 mm breiten Spalt im Kameragehäuse auf den dahinterliegenden Röntgenfilm auf. Auf diesen

Spalt war eine Berylliumfolie aufgeklebt, die die Wärmestrahlung aus der Kamera auf den Film abhalten sollte. Die 20 Jahre alte, verschmutzte und beschädigte Folie wurde aus Kostengründen durch eine Nikkelfolie (0.025 mm) ersetzt. Sämtliche HTK-Aufnahmen wurden deshalb mit ungefiltertem Primärstrahl angefertigt.

Die Individualität der Seemann-Kamera machte es notwendig, ein altes Justiermikroskop so umzurüsten, daß der "Justierteller" der HTK eingespannt und die Kapillare senkrecht hängend über einen Winkelbereich von 0°-160° zentriert werden konnte.

6.3.1.1. Heizleistungsregler

Die Kamera besitzt zwei voneinander getrennte Heizungen (wahrscheinlich Kanthaldraht), die eine maximale Leistung von je 110 V bei 6 A aufnehmen können. Herr W.Schuster (Radiochem. Abteilung) hat nach unseren Bedürfnissen einen Leistungsregler entwickelt und gebaut, der auch universell verwendbar ist. Die Bedingungen lauteten: stufenlose Spannungsregelung von 0-110 V mit zwei parallelen Ausgängen für zwei gleichartige Verbraucher, sowie die entsprechenden Anzeigegeräte.

Bei unserem Gerät erfolgt die Leistungsregelung über Phasenanschnittssteuerung mittels eines Triacs. Der Triac wird über die integrierte Zündstufe TCA 280 A ausgesteuert. Somit kann die Leistungsregelung über einen Phasenwinkel von 0°-180° erfolgen. Außerdem wurde eine fast völlige Unterdrückung von Hysteresenerscheinungen erreicht. Bei Drosselung der abzuge-

benden Leistung treten keine thermischen Belastungen auf.

Tabelle 25 Technische Daten des Heizleistungsregler

Versorgungsspannung	220 V 50 Hz
Stromabgabe	2 x 6 A parallel asymmetrisch belastbar
Höchstbelastbarkeit des Triac	15 A
Integrierte Zündstufe	TCA 280 A
Spannungsabgabe	0-220 V 0-110 V 0-var.
1 unabhängiger Ausgang	220 V 50 Hz fest
Absicherung	2 x 6.3 A mtr
Spannungsmeßbereiche	10 V 20 V 50 V 100 V 120 V 240 V
2 Ampèremeter	6 A
1 2-poliger Wechselschalter zum Umpolen der Netzspannung	

6.3.1.2. Temperaturmessung

Die Temperaturmessung in der Kamera erfolgt über ein Thermoelement, das vom Boden her eingebaut ist, zwischen den Heizwicklungen hindurchgeführt wird und 2 mm unterhalb der Probe (Kapillarspitze) sitzt. Über das Material des vorgegebenen Thermoelements waren keine Angaben gemacht, es wurde deshalb ein Pt/Rh-Pt-Thermoelement eingebaut, das für einen Temperaturmeßbereich

von 20°-1600°C verwendbar ist.

Dieses Thermoelement wurde über Vergleichsmessungen mit einem Eichthermoelement (Pt/Rh-Pt) geeicht. Dieses Eichthermoelement wurde anstelle einer Röntgenkapillare eingebaut. Eine Lötstelle befand sich in der Kamera, die zweite Lötstelle in einem Eisbad. Die Thermoströme (mV) beider Thermoelemente wurden auf einem x/t-Schreiber aufgezeichnet und anschließend in einem Diagramm (Temperatur °C gegen Thermostrom mV) für den Bereich 15°-1150°C aufgetragen.

Die Eichmessungen gaben auch noch Auskunft über die thermische Symmetrie der Kamera. Mit einer Schwankungsbreite von $\pm$10°C kann die gewünschte Temperatur bis in den Bereich von 1100°C gehalten werden. Allerdings wird für eine gewünschte Temperatur eine Mindesteinstellzeit von 30 Minuten benötigt.

6.3.2. Arbeitstechnik

6.3.2.1. Probenaufnahmen, Kameraradius

Bei einer Aufnahme wird der Röntgenfilm nur in einer Höhe von 5 mm belichtet. Der Filmträger kann in sechs Stellungen arretiert werden. Werden nun von einer Probe z.B. sechs Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen gemacht, so kann man eventuelle Linienverschiebungen, die sich aus Gitterveränderungen oder Phasenumwandlungen ergeben, direkt ablesen.

Durch Eichaufnahmen wurde einmal der Kameraradius überprüft, der vorher mit einer Schublehre ausgemessen wurde. Es wurden Aufnahmen von Silicium bei Raumtemperatur angefertigt und die gemessenen θ-Werte

mit denen aus der ASTM-Kartei (No. 5-0565) verglichen. Der Kameraradius wurde mit 120 mm bestimmt.

Für exakte Auswertungen von HTK-Aufnahmen wäre noch zu berücksichtigen, daß die symmetrische Filmeinlegungsmethode verwendet wird. Allerdings sei hier gleich angeführt, daß sich die Verwendbarkeit der HTK und die Aussagen der HTK-Aufnahmen in Grenzen hielten, wie schon Probeaufnahmen mit Cu, Co und Si zeigten (zu große Linienbreite).

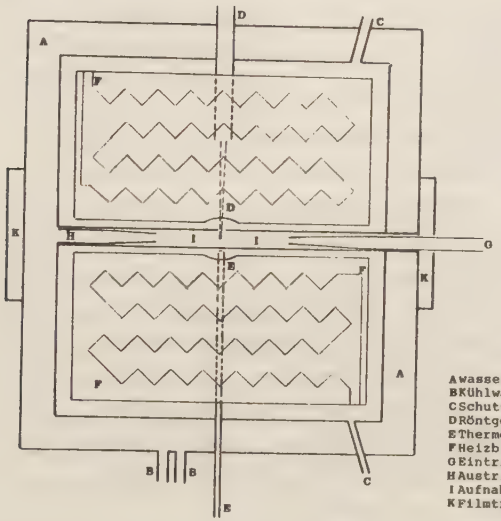
6.3.2.2. Aktive Hochtemperaturkamera-Aufnahmen

Im Justierteller der HTK hängt ein Quarzkapillarrohr (l = 45 mm, Ø 5 mm). Es dient als Führung für die 80 mm lange Quarzkapillare. Die Längen der Kapillaren mußten vor dem Füllen exakt bestimmt werden, da nach dem Einsetzen in die Kamera keine Korrektur mehr möglich war.

Gefüllt wurden die Kapillaren nach der Methode, die in 6.1. beschrieben ist. Mit Hilfe einer Schablone (für die Längenbestimmung) wurden die Kapillaren so abgeschmolzen, daß sich die Abschmelzstellen als Haltedorne eigneten. Die Haltedorne sollten verhindern, daß die Kapillare durch das Führungsrohr fällt. Die Manipulation von 80 mm langen Kapillaren (Ausschleusen, Dekontaminieren, Transport, Justieren, Einsetzen in die HTK) war jedesmal mit einem hohen Kontaminationsrisiko verbunden.

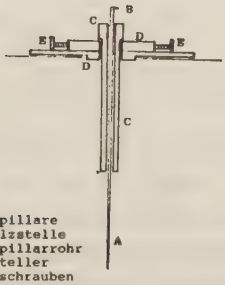
Die Aufnahmezeiten variierten je nach Kristallisationsqualität der Americiumsilicide zwischen einer Stunde und fünf Stunden pro Temperatureinstellung. Als

Abbildung 9 Schematischer Aufbau der HTK



A wassergekühlter Mantel (Kameragehäuse)
B Kühlwasserzu- und -abfuhr
C Schutzgaszu- und -abfuhr
D Röntgenkapillare
E Thermoelement
F Heizblöcke
G Eintrittskollimator
H Austrittskollimator
I Aufnahmespalt (5mm) im Kameragehäuse
K Filmtransportträger

Abbildung 10 Justiervorrichtung für die Kapillare



A Quarzkapillare
B Abschmelzstelle
C Quarzkapillarrohr
D Justierteller
E Justierschrauben

Schutzgas diente bei allen Aufnahmen Argon.

Die Temperaturbereiche, die gefahren wurden, sind für jede Verbindung bei der zugehörigen Strichdiagrammserie (6.3.3.) aufgeführt.

Am Ende der Untersuchung der Probe AmSi (1. Aufnahmeserie) wurde beim Öffnen der Kamera festgestellt, daß die Kapillare bei einer Temperatur von 1000°C geplatzt war. Ob es sich dabei nur um einen Effekt auf Grund thermischer Belastung oder um eine chemische Reaktion zwischen dem Probenmaterial und dem Quarz der Kapillare handelte, konnte nicht exakt festgestellt werden. Die Tatsache aber, daß sich nur durch glückliche Umstände keine Kontamination des Röntgenlabors und der Mitarbeiter ergab, veranlaßte uns, nur noch Aufnahmen bis in Temperaturbereiche von maximal 900°C zu fahren.

Es muß hier erwähnt werden, daß sämtliche Arbeiten an der HTK (Justierarbeiten, Nachtschichten, Strahlenschutzmaßnahmen) nur möglich waren durch die Hilfestellung meiner Kollegen, von denen ich ganz besonders Herrn Dipl.-Chem. G.D.Werner danken möchte.

6.3.3. Auswertung der HTK-Aufnahmen

Die Strichdiagrammserien aus den Pulveraufnahmen der einzelnen Americiumsilicide, die bei verschiedenen Temperaturen in der HTK angefertigt wurden, sind unten aufgeführt. Von jeder Verbindung wurden Aufnahmen in dieser prinzipiellen Reihenfolge angefertigt:

Aufnahmestellung 1	Raumtemperatur
Aufnahmestellung 2	400°C - 500°C
Aufnahmestellung 3	800°C - 900°C
Aufnahmestellung 4	500°C - 600°C
Aufnahmestellung 5	Raumtemperatur
Aufnahmestellung 6	Ruhestellung

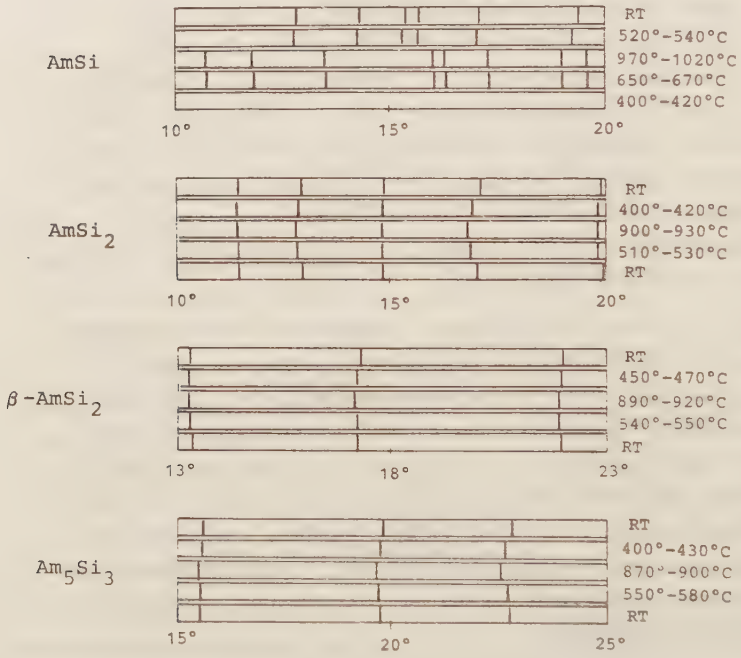
Die exakten Temperaturbereiche sind bei den einzelnen Verbindungen detailliert angegeben. Die freie Aufnahmestellung 6 wurde als Ruhestellung verwendet, d.h. der Filmtransportträger wurde in Stellung 6 arretiert, während die Proben auf die gewünschten Temperaturen erhitzt wurden. Die 59 keV γ-Strahlung der ^{241}Americiumpräparate hätte bei Einstellzeiten von 30-40 Minuten den Röntgenfilm in der Aufnahmestellung schon zu stark belichtet.

Wie in 6.3.2.2. beschrieben, platzte bei der 1.Aufnahmenserie, der Aufnahme des Monosilicides im Bereich zwischen 600°-1000°C die Röntgenkapillare. Die dabei erhaltenen Linienänderungen (HTK-Strichdiagrammserie AmSi) konnten nicht interpretiert werden. Auf Grund der von den drei anderen Siliciden erhaltenen Strichdiagrammserien kann aber gesagt werden, daß sich bis in einen Temperaturbereich von 900°C keine erkenn- und deutbaren Veränderungen in den Strukturen der Americiumsilicide ergaben.

Die Versuchsanordnung unserer HTK erlaubt es nicht, ohne Preisgabe der Sicherheit den Temperaturbereich von 900°C zu überschreiten. Interessant sind Untersuchungen im Bereich ab 1200°C, wie das Phasendiagramm des Systems Pu-Si[13)17)] zeigt. Für solche Untersuchun-

gen wäre aber ein Hochtemperatur-Diffraktometer unerläßlich.

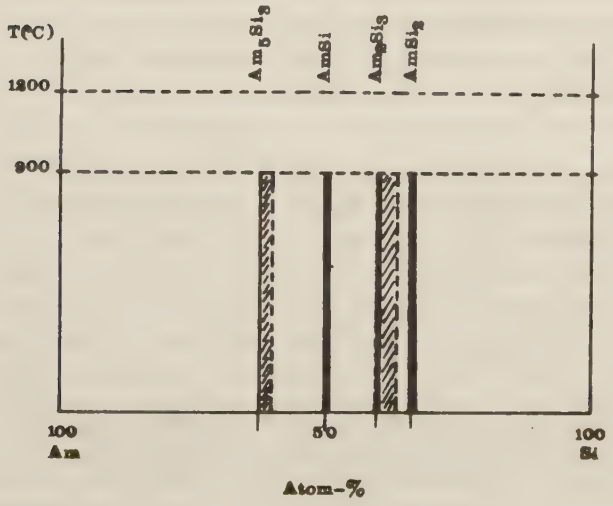
Strichdiagramme der HTK-Aufnahmen der vier Americiumsilicide:



6.4. Vorläufiges, partielles Zustandsdiagramm des Systems Americium-Silicium

Für den Temperaturbereich von 20°-900°C kann gesagt werden, daß sich die Strukturen der vier Silicide nicht ändern. Da der Bereich der Reaktionstemperaturen von ca 1100°C nicht untersucht werden konnte, kann nur auf Grund der äußeren Erscheinungsformen der erhaltenen Silicide vermutet werden, daß bei dieser Temperatur unter HV-Bedingungen die Reaktionskomponenten in der Schmelze vorliegen. Möglicherweise geben DTA-Messungen darüber Aufschluß, die voraussichtlich ab Herbst dieses Jahres in der Radiochemischen Abteilung gemacht werden können.

Abbildung 11



7. Americium-Metall-Darstellung

7.1. Einleitung

Wurden bei den Siliciddarstellungen (3.4.) unterhalb eines Druckes von 5×10^{-6} Torr Temperaturen über 1250°C gefahren, so bestand die Gefahr, daß intermediär entstandenes Am-Metall im Reaktionstubus H verdampfte. Dadurch wurde die Stöchiometrie der gewünschten Phase nicht-reproduzierbar verändert und die erhaltenen Verbindungen konnten dann oft nicht mehr röntgenographisch zugeordnet werden.

Dieser unangenehme Nebeneffekt wurde genauer untersucht, da er eine Möglichkeit aufzeigte, Am-Metall rückstandsfrei durch die einfache Reaktion

$$4\ AmF_3 + 3\ Si \longrightarrow 4\ Am + 3\ SiF_4$$

darzustellen. Denn im Gegensatz zu den bekannten Am-Reduktionen[45)46)48)49)50)51)] liefert diese Reaktion nur ein festes Produkt, das Am-Metall. Das entstehende SiF_4 ist bei Raumtemperatur bereits flüchtig.

Das so hergestellte Am-Metall konnte auf Grund seiner Reinheit für spektrochemische Untersuchungen verwendet werden[52)].

7.2. Apparatives

7.2.1. Aktiver Abzug

Das reduzierte und sublimierte Am-Metall befand sich in Gasentladungsbrennern aus Quarz. Die spektroche-

mischen Untersuchungen fanden außerhalb der Radiochemischen Abteilung statt[52]. Deshalb durften die Quarzgefäße außen nicht kontaminiert sein.

Aus Zeit- und Platzgründen konnten die Entladungslampen in keiner der beiden Americium-Glove-Boxen (3.3.1., 3.3.2.) gefüllt werden. Deshalb wurde ein Doppelabzug im "Heißen Labor" der Radiochemischen Abteilung so umgerüstet, damit er den sicherheitstechnischen Anforderungen der Strahlenschutzverordnung im Umgang mit ^{241}Americium genügte.

In den einen Teil des Abzugs wurde ein allseitig verschweißtes Polyethylenzelt mit Zu- und Abluftsystem eingebaut. In dieser behelfsmäßigen "Glove-Box" konnten bis zu 10 mg ^{241}Am manipuliert werden. In dieses Zelt ragte das Reaktionsrohr, an dessen Ende die jeweilige Entladungslampe angeschmolzen war.

Für die induktive Heizung des Reduktionstiegels aus Tantal wurde eine wassergekühlte Hochfrequenzspule aus Kupfer installiert (HF-Leistungsregler, 3.3.2.). Außerdem befanden sich in der Box ein Knallgasbrenner, ein Röhrenofen mit Kanthaldrahtwicklung und eine Abfüllrichtung für flüssigen Stickstoff.

Im inaktiven Teil des Abzugs war der Pumpenstand eingebaut. Die von Herrn A.Ochs hergestellte Hg-Diffusionspumpe leistete Drücke von 1×10^{-7} Torr. Die Druckmessung erfolgte über eine Thermotronröhre (LH TR 201 GA, Leybold) und eine Bayard-Alpertröhre (LH IR 20, Leybold), die an ein Meßgerät vom Typ Combivac IT 20 (Leybold-Hereaus) angeschlossen waren. Die Abluft der Ölpumpe (Vorvakuum) wurde über einen Ölabscheider dem Abluftsystem des Heißen Labors zugeführt. Der ganze Pumpenstand konnte ausgeheizt werden.

Für die in 8.2. beschriebene Jodiddarstellung wurde an die HV-Anlage eine Kryptonflasche (Linde 239140, 1 l, Duranglas 5o, Kr reinst) angeschmolzen. Über eine Dosierstrecke (Kapillarrohr mit Young-Hahn) konnte das Kryptongas portionsweise (0.5-1 Torr) zugegeben werden. Der Kryptondruck wurde mit einem Hg-Manometer (ultrareines Hg) gemessen. Eventuell vorhandener Hg-Dampf wurde dabei in einer Kühlfalle (CO_2/CH_3OH-Gemisch) ausgefroren.

Die Planung und Erstellung dieses Glove-Box-Systems und seiner Einrichtungen erfolgten durch Herrn Dr. G.Hoffmann (Leitung), Herrn W.Schuster und mich. Auf die spezielle radiochemische Problematik eines solchen Projekts kann im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert eingegangen werden.

7.3. Experimentelles

Frisch gefälltes und getrocknetes AmF_3 (3.2.) wurde auf der Quarzspiralfederwaage abgewogen. Nach der Gleichung

$$4\ AmF_3 + 3\ Si \longrightarrow 4\ Am + 3\ SiF_4$$

gab man die stöchiometrische Menge an Si-Pulver zu. Tabelle 26 zeigt die Einwaagen an AmF_3 und Si für die Metallreduktionen.

Die Mischung wurde innig verrieben, in einen Tantaltiegel(Ø 5mm, h 20 mm) gefüllt und dort mit einem Quarzpistill zu einer Tablette gepreßt. Unter dem Stereomikroskop wurde die Homogenität der Mischung optisch kontrolliert.

Tabelle 26 Einwaagen Americiummetall-Darstellung

Nr.	AmF_3 (mg)	Si (mg)	Nr.	AmF_3 (mg)	Si (mg)
25	1.36	0.10	31	1.72	0.12
26	5.29	0.38	32	2.30	0.16
27	3.95	0.28	33	1.96	0.14
28	1.90	*	34	1.58	0.11
29	2.42	0.17	35	1.93	0.14
30	5.24	0.37	36	2.05	0.15

*Nr. 28 wurde als Meßstandard für die Gehaltsbebestimmungen am GeLi-Detektor verwendet.

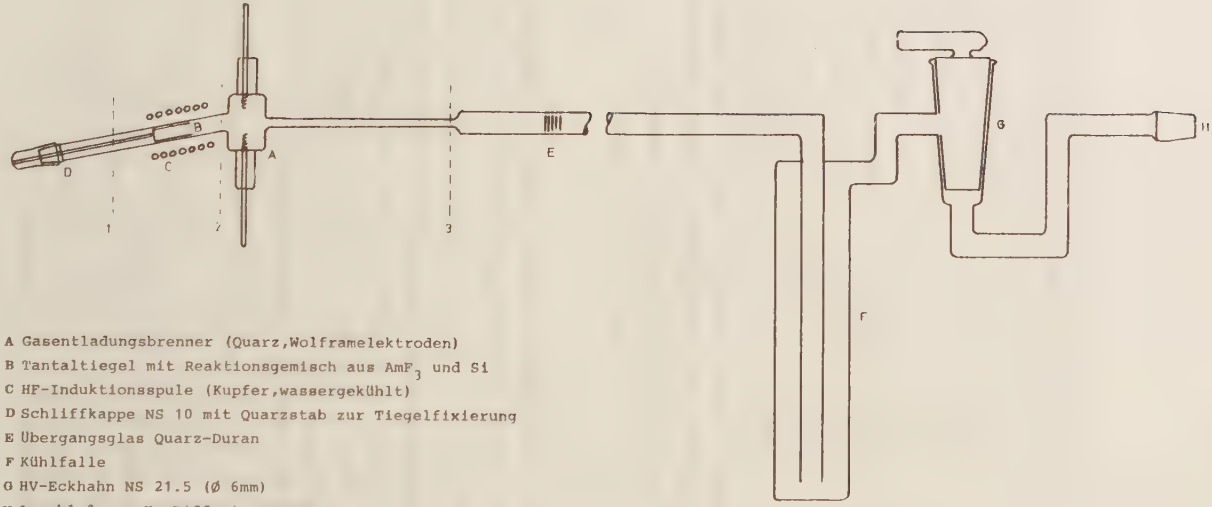
Mit dem γ-Radiameter wurde vorher, zusätzlich zur Wägung, die Dosisleistung (mR/h) der AmF_3-Probe ausgemessen.

Der Tantaltiegel war vorher im HV bei ca 1400°C 10 Minuten lang ausgeglüht worden. Der gefüllte Tantaltiegel wurde, wie aus Abbildung 12 ersichtlich, in das Reaktionsrohr eingeführt, das anschließend mit einer Schliffkappe verschlossen wurde.

Das leere Reaktionsrohr mit angeschmolzener Gasentladungslampe war vorher im HV über insgesamt 10 Minuten bei ca 400°-500°C ausgeheizt worden. Nun wurde über den Hahn portionsweise Vakuum bis zu einem Druck von ca 5×10^{-3} Torr angelegt. Dann wurde mit der Knallgasflamme ca 10 mm hinter dem Tantaltiegel (Abschmelzstelle 1) abgeschmolzen.

Abbildung 12

Apparatur zur Darstellung und Sublimation von Americium-Metall in einem Gasentladungsbrenner



A Gasentladungsbrenner (Quarz,Wolframelektroden)
B Tantaltiegel mit Reaktionsgemisch aus AmF_3 und Si
C HF-Induktionsspule (Kupfer,wassergekühlt)
D Schliffkappe NS 10 mit Quarzstab zur Tiegelfixierung
E Übergangsglas Quarz-Duran
F Kühlfalle
G HV-Eckhahn NS 21.5 (Ø 6mm)
H Anschluß zur Hg-Diffusionspumpe
1,2,3 Abschmelzstellen in Reihenfolge

Nach dem Erreichen eines Vakuums von mindestens 2×10^{-7}Torr wurde das gesamte Reaktionsrohr bei ca 400°C zweimal 10 Minuten lang ausgeheizt. Bei einem Druck von 2×10^{-7}Torr wurde reduziert. Der Tantaltiegel wurde induktiv aufgeheizt. In 1-Minutenabständen wurde bis zur leichten Rotglut des Tantaltiegels (750°-800°C) und einem Druck von ca 5×10^{-6}Torr aufgeheizt.

Nach dem Abkühlen des Tantaltiegels wurde bei einem Ausgangsdruck von 5×10^{-7}Torr wieder in 1-Minutenabständen bis zur Gelbglut des Tantaltiegels (ca 1100°C) und einem Maximaldruck von 1×10^{-4}Torr aufgeheizt. Gegen Ende der Aufheizzeit hatte sich vor der Tiegelöffnung bereits ein metallischer Beschlag von ^{241}Am an der Quarzrohrinnenwand abgeschieden.

Konnte nach dem Abkühlen des Tantaltiegels kein Druck unter 1×10^{-6}Torr erreicht werden, so war das ein sicheres, empirisch ermitteltes Anzeichen für die vollständige Reduktion des AmF_3.

Das schrittweise Aufheizen sollte verhindern, daß Teile des Reaktionsgemisches mit dem entstehenden SiF_4-Gas aus dem Tantaltiegel gerissen wurden.

Bei dem Druck von 1×10^{-6}Torr wurde bei Temperaturen von 1400°-1450°C 10-15 Minuten lang versucht, das Am-Metall vollständig aus dem Tantaltiegel zu sublimieren. Durch Messungen der γ-Aktivität des entstehenden Metallspiegels konnte grob quantitativ der Fortgang der Sublimation kontrolliert werden.

Der größte Teil des Am-Metalls mußte dann mit der

Tabelle 27 Versuchsbedingungen der Americiummetall-Darstellung

Nr.	max. Druck 10^{-7} Torr			max. Temp. °C		Zeit min		Strahlung
	Ausg.	Red.	Subl.	Red.	Subl.	Red.	Subl.	mR/h
25	1.5	500	4000	900	1400	12	52	10
26	2.0	200	5000	800	1400	11	63	2
27	2.0	500	2000	900	1400	14	55	4
29	1.0	500	4000	900	1400	9	50	2
30	1.0	700	2000	800	1400	11	36	180
31	2.0	400	1500	850	1400	19	41	80
32	3.0	400	500	850	1400	19	35	100
33	2.5	800	1500	750	1400	17	40	30
34	2.0	300	400	750	1400	11	35	50
35	1.5	600	800	800	1400	12	37	100
36	1.5	700	2000	800	1400	10	40	130

Die max. Drücke und Temperaturen bei den Sublimationen treten nur als Spitzenwerte kurzfristig auf. Somit ergeben sich die Sublimationszeiten aus der Summe der einzelnen Sublimationen, zwischen denen Druckerholungspausen von bis zu 10 min liegen können.

Knallgasflamme in die eigentliche Brennerkammer (A) sublimiert werden. Diese Sublimation erfolgte stufenweise. Sie wurde jedesmal unterbrochen, wenn der Druck über 1 x 10^{-4}Torr anstieg. Nach beendeter Sublimation wurde der Brenner an den Stellen (2,3) unter einem Druck von 1 x10^{-6}Torr abgeschmolzen. Diese Abschmelzvorgänge stellten das größte Kontaminationsrisiko dar.

Die fertigen Gasentladungsbrenner wurden ausgeschleust und auf Außenkontamination geprüft. Tabelle 27 zeigt die Versuchsbedingungen der Metalldarstellungen auf.

7.4. Problematik

Eine Reihe von Problemen begleiteten die Darstellungen und Sublimationen von Am-Metall.

7.4.1. Druck-Temperaturverhältnis bei der Sublimation

Für die Sublimation von ^{241}Americiummetall in Quarzgefäßen ist die wichtigste Voraussetzung ein niedriger Enddruck, der einen Wert von 1 x 10^{-5}Torr nicht überschreiten sollte. Wird bei Drücken von 10^{-5}Torr - 10^{-4}Torr versucht zu sublimieren, so sind Temperaturen von mindestens 1200°C erforderlich. Daraus aber resultieren lange Sublimationszeiten, deren Folge meistens eine chemische Reaktion des ^{241}Americiummetalls mit dem Quarz ist.

Bei den ersten Metallsublimationen zeigte sich dieser Effekt durch ein türkisfarbenes Leuchten der Quarzgefäße während des Sublimierens an. Nach dem

Abkühlen waren die betroffenen Quarzflächen rosafarben ($^{241}Am^{3+}$). Röntgenographische Untersuchungen konnten nicht klären, ob es sich dabei um entstandenes Americiumsilikat handelte.

Auf Grund unserer Erfahrungen kann man sagen, daß sich Americiummetall bei genügend niedrigem Druck von 5×10^{-6} Torr schon bei Temperaturen von 900°-1000°C sublimieren läßt.

7.4.2. Gehaltsbestimmung bei der Sublimation

Ein weiteres Problem unserer Versuchsanordnung zeigte sich folgendermaßen: verwendet man einen neuen, blanken, frisch ausgeheizten Tantaltiegel, so "verschluckt" dieser Tantaltiegel bis zu 50% des entstandenen Americiummetalls. Erst aus einem "gesättigten" Tantaltiegel läßt sich das Americiummetall quantitativ heraussublimieren.

Das Ziel dieser Arbeiten war, Americiummetall quantitativ mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 2% in die Gasentladungsbrenner zu sublimieren. Das Füllen der Brenner durch Sublimation unter HV-Bedingungen bot sich für uns als einzige Möglichkeit an, da erst ab Mitte des Jahres 1980 eine Inertgas-Glove-Box mit Analysenwaage zur Verfügung steht. Die langwierige Wägung des Americiummetalls auf der Quarzspiralfederwaage (3.3.1.1.) unter Normalatmosphäre hätte eine Oxidation des Americiummetalls zur Folge gehabt. Ein solchermaßen verunreinigtes Americium wäre aber für die anschließenden spektrochemischen Untersuchungen[52] unbrauchbar gewesen. Die in die Brenner sublimierten ^{241}Americiummengen konnten wir aber mit

dem γ-Radiameter nur größenordnungsmäßig erfassen. Die exakten Geahltsbestimmungen wurden deshalb im Isotopenlabor der Firma Osram GmbH München unter Leitung von Herrn Dr. Danneberg durchgeführt. Dabei wird mit einem GeLi-Halbleiterdetektor gemessen, der an einen Multikanalanalysator angeschlossen ist (Fa. Getac Instrumentebau GmbH Mainz, Typ CW 22-82). Es wurde dabei, je nach ^{241}Americiumgehalt, in einem Abstand von 40-100 cm die 59 keV γ-Strahlung des ^{241}Americiums gemessen. Als Meßstandard diente ein Gasentladungsbrenner (Tabelle 26, Nr.28), den wir mit Americiumtrifluorid gefüllt hatten.

Die Einrichtung einer solchen Meßanordnung in unserem Labor würde es erlauben, während des Sublimationsvorganges den ansteigenden ^{241}Americiumgehalt kontinuierlich zu verfolgen. Dem stehen aber die finanziellen Möglichkeiten des Arbeitskreises entgegen.

8. Americiumtrijodiddarstellung

Im Rahmen der Americiummetallreduktionen in Gasentladungsbrennern (7.3.) wurden auch Versuche unternommen, AmJ_3 in Entladungsröhren herzustellen.

Im Gegensatz zu den bekannten Darstellungsmethoden von AmJ_3 im Bombenrohr[17)27)28)53)54)56)57)] wurde hier versucht, das Jodid in direkter Reaktion aus den beiden Elementen im Vakuum herzustellen.

8.1. Apparatives

Die Versuchsanordnung glich im wesentlichen der, die in 7.3. beschrieben ist. Geändert wurde, wie aus Abbildung 13 ersichtlich, lediglich das Reaktionsrohr. Anstelle des Gasentladungsbrenner (Abbildung 12) wurden die Zeppeline der Entladungslampe angeschmolzen. Der Eckhahn wurde gegen einen Young-Hahn ausgetauscht. Hinter der Kühlfalle L wurde eine Jodampulle I mit Zerschlagventil angeschmolzen. Das Jod war unter HV in die Ampulle sublimiert worden.

8.2. Experimentelles

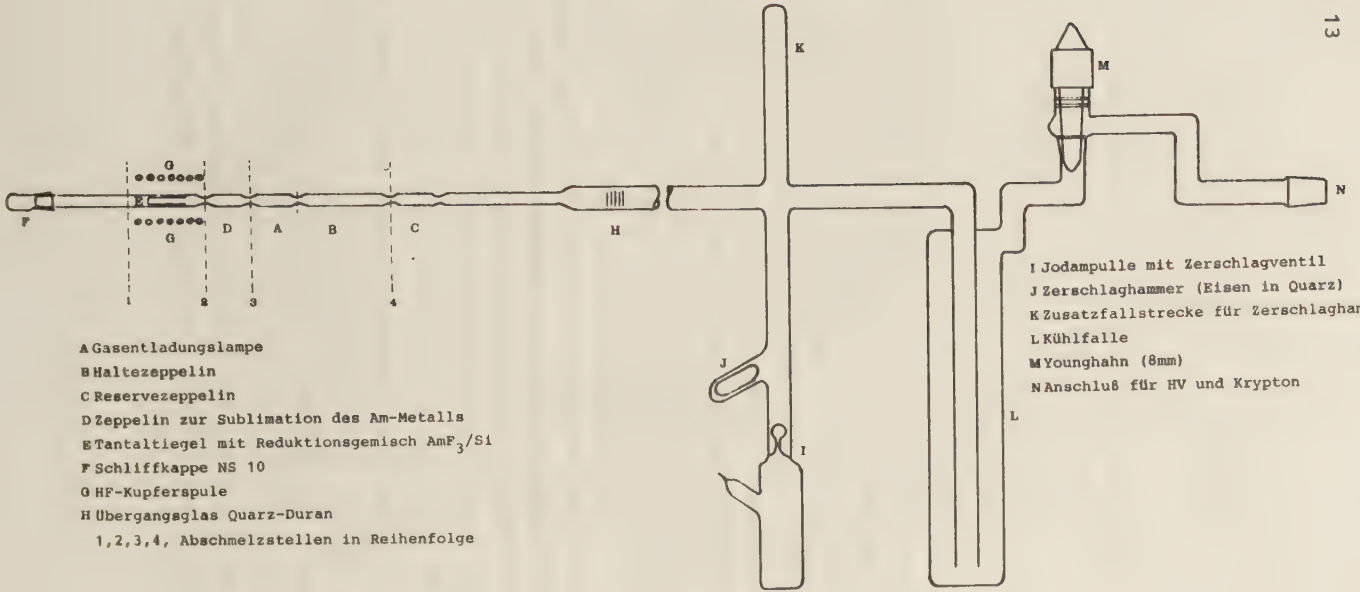
Das AmJ_3 wurde in zwei Stufen dargestellt. Zuerst wurde das Americiummetall durch Reduktion des AmF_3 mit Silicium gewonnen.

$$4\ AmF_3 + 3\ Si \longrightarrow 4\ Am + 3\ SiF_4$$

Hierbei wurde unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wie in 7.3.

Abbildung 13

Apparatur zur Darstellung von Americiumtrijodid in einer Gasentladungslampe



A Gasentladungslampe
B Haltezeppelin
C Reservezeppelin
D Zeppelin zur Sublimation des Am-Metalls
E Tantaltiegel mit Reduktionsgemisch AmF_3/Si
F Schliffkappe NS 10
G HF-Kupferspule
H Übergangsglas Quarz-Duran
1,2,3,4, Abschmelzstellen in Reihenfolge

I Jodampulle mit Zerschlagventil
J Zerschlaghammer (Eisen in Quarz)
K Zusatzfallstrecke für Zerschlaghammer
L Kühlfalle
M Younghahn (8mm)
N Anschluß für HV und Krypton

Tabelle 28 Einwaagen zur AmJ_3-Darstellung

Nr.		37	38
AmF_3	(mg)	6.32	1.58
Si	(mg)	0.45	0.12
J_2	(g)	10 - 20	10 - 20

Das Reaktionsrohr mit Entladungslampe aus Quarz (Suprasil) war vorher mit Chromschwefelsäure und bidest. Wasser ausgewaschen, mit gereinigtem Sauerstoff getrocknet und unter ca 10^{-7}Torr bei 400°-500°C ausgeheizt worden.

Nachdem das Americiummetall in den ersten Zeppelin D der Entladungslampe sublimiert war, wurde an der Verengung (2) abgeschmolzen. Der Metallspiegel zeigte mehrere Farbzonen (Newton-Ringe) von rot, violett, stahlblau und goldfarben.

Jetzt wurde das Ventil der Jodampulle I aufgeschlagen. Durch die Erschütterungen bei diesem Vorgang löste sich vom Americiummetallspiegel feinkristallines Pulver ab.

Americium sollte sich mit Jod wie folgt umsetzen:

$$2\ Am + 3\ J_2 \longrightarrow 2\ AmJ_3$$

Nach dem Öffnen der Jodampulle war bereits eine teilweise Jodierung des Metalls bemerkbar, da sich ein gelber Belag im Reaktionszeppelin D bildete.

Mit Hilfe der bifilaren Heizwicklung (um das Reaktionsrohr einschließlich Jodampulle und Kühlfalle,

Zeppeline A und D der Entladungsröhre ausgenommen) wurde Jod in die Zeppeline der Entladungsröhre sublimiert. Der Reaktionszeppelin D wurde mit einem Röhrenofen (7.2.1.) auf ca 450°C erhitzt. Der größte Teil des Jods sublimierte in den Zeppelin A, der nicht beheizt wurde. Jetzt wurde schlagartig mit der H_2-Flamme dieser Zeppelin erhitzt. Dabei sublimierte ein Teil des Jods in die Reaktionskammer D, der andere Teil in B und C. Dieser Vorgang, das Jod quasi hin- und herzutreiben, wurde mehrmals wiederholt. Diese Methode der "pulsierenden" Jodierung wurde deshalb gewählt, um das Risiko zu mindern, daß durch die hohen Joddampfdrücke, die bei Temperaturen bis 480°C auftreten, die Quarzapparatur bei längeren Reaktionszeiten platzen hätte können.

Der Metallspiegel setzte sich so langsam aber vollständig zu dottergelbem Americiumtrijodid um (Verschwinden der Newton-Ringe). Das kristalline Metallpulver am Boden des Zeppelins D wurde braungelb und sublimierte im Zuge der stufenweisen Jodierung aus der Reaktionskammer D in das gesamte Reaktionsrohr. Nach Abschluß der Jodierung wurde es in der Kühlfalle L gefunden (γ-Aktivitätsmessung).

Nach beendeter Jodierung wurde das überschüssige Jod über Nacht im J_2-Vorratsgefäß I ausgefroren und vom Reaktionsrohr abgeschmolzen. Anschließend wurde der Young-Hahn geöffnet und die Apparatur ausgepumpt. Alle Kühlfallen der HV-Apparatur wurden mit CO_2/CH_3OH gekühlt und bei einem Vakuum von 10^{-5}Torr wurde Krypton bis zu einem Druck von

2 Torr zugegeben. Unter diesem Druck wurde die Entladungslampe A-B an den Stellen 3 und 4 abgeschmolzen. Ein Teil des AmJ_3 war in den Halterungszeppelin B sublimiert und wurde deshalb in die eigentliche Entladungslampe A zurücksublimiert. Die Verengung zwischen A und B wurde zugeschmolzen.

Das AmJ_3 ließ sich leicht und ohne Zersetzungserscheinungen sublimieren und zeigte dabei Thermochromie. Im heißen Zustand war es tieforange, im kalten Zustand dottergelb. Es handelt sich hier, wie R.C.Haire (Oak Ridge)[58] festgestellt hat, um eine polymorphe Phasenumwandlung, ähnlich der des HgJ_2.

Eine α-Außenkontamination der Röhre wurde nicht festgestellt. Anhand der γ-Aktivitätsmessungen befand sich die Hälfte des eingesetzten ^{241}Americiums in der Entladungsröhre.

Zwei AmJ_3-Entladungsröhren für spektrochemische Untersuchungen[52] wurden auf diese Art hergestellt. Tabelle 29 zeigt die Versuchsbedingungen zur Darstellung von AmJ_3 auf.

8.3. Problematik

Eine Reihe von praktischen Problemen dieser Versuchsanordnung müssen in weiteren Arbeiten gelöst werden, wie die quantitative Sublimation des J_2 in die Reaktionskammer D, das Verhindern der Wanderung von gebildeten AmJ_3 in das gesamte Reaktionsrohr während der Jodierung, und nicht zuletzt die quantitative Americiummetallsublimation aus dem Tantaltiegel (7.4.1.) in die Reaktionskammer D.

Tabelle 29 Versuchsbedingungen zur AmJ_3-Darstellung

Nr.		37	38
Ausgangsdruck	[10^{-7} Torr]	2	2
Metallreduktion			
max. Druck	[10^{-5} Torr]	5	2
Temperatur	[°C]	900	900
Zeit	[min]	20	10
Metallsublimation			
max. Druck	[10^{-5} Torr]	8	30
Temperatur	[°C]	1000	1000
Zeit	[min]	30	20
Jodsublimation			
Ausgangsdruck	[10^{-6} Torr]	4	2
Temperatur	[°C]	200	200-400
Zeit	[h]	5	1
Jodierung			
Temperatur	[°C]	400	400
Zeit	[h]	7	2
Jodidsublimation			
Temperatur	[°C]	250-480	300-480
Kryptondruck	[Torr]	3.5	1.5

Außerdem wäre es von Interesse, die Thermochromieerscheinungen des AmJ_3 genauer zu untersuchen und auch eventuelle Strukturänderungen im Hochtemperaturbereich röntgenographisch zu untersuchen.

Es soll hier auch kurz erwähnt werden, daß ein erster inaktiver Vorversuch zur Bildung von EuJ_3/EuJ_2 gefahren wurde. Dabei wurde allerdings als Ausgangssubstanz Eu_2O_3 mit Lanthan reduziert. Europium wurde deshalb verwendet, da das Metall ebenfalls im HV sublimabel ist. Allerdings treten auf Grund der Instabilität der 3-wertigen Stufe des Europiums Schwierigkeiten bei der Jodierung auf, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden.

9. Schlußbetrachtung

Die Arbeiten mit ^{241}Americium waren unter zwei Gesichtspunkten interessant und schwierig zugleich, einmal der hohen α- und γ-Aktivität wegen und zum anderen der dadurch bedingt kleinen Ansätze im Bereich von 1-10 mg.

Das Arbeiten in der Glove-Box erfordert einfachste Handhabung der Verfahren. Die Verwendung kleinster Mengen aber wiederum kompliziert die Versuchsbedingungen.

Radioaktive Substanzen sollten möglichst nach der Methode des "geschlossenen Systems" behandelt werden. Für uns bot sich aus vielen Gründen nur das Hochvakuumsystem an. Für die Germanid- und Gallidarstellung wären aber möglicherweise andere Versuchsbedingungen notwendig gewesen.

Besonders bei den Versuchen im System Americium-Gallium setzten die kleinen Ansatzmengen praktische Grenzen.

Für weitere Arbeiten wäre es interessant, die geeigneten Versuchsbedingungen zur Darstellung der Germanide und Gallide zu erkunden.

So besteht vielleicht die Möglichkeit, unter Schutzgasatmosphäre (Argon) die Germanide in direkter Reaktion der Elemente darzustellen.

Für die Darstellung der Gallide sollte die Methode der Schmelzflußelektrolyse unter Hochvakuumbedingungen nicht ohne Erfolg sein. Diese Versuche aber, und das darf nicht unerwähnt bleiben, setzen einen relativ hohen finanziellen und apparativen Einsatz voraus.

Literatur

1) F.D.Wittmann, Diplomarbeit, München 1976
"Untersuchungen im System Americium-Silicium, Americiummonosilicid"

2) F.Weigel, F.D.Wittmann, R.Marquart,
J.Less Common Metals 56 (1977) 47
"Americium Monosilicide and Disilicide"

3) F.Weigel, UCRL-3934 (Sept. 1957)
"The Isolation of Americium-241 in 100-Milligram Quantities from Large Amounts of Impurities"

4) F.Weigel, Habilitationsschrift, München 1965
"Präparative und röntgenographische Untersuchungen an stark radioaktiven Stoffen"

5) F.Weigel, Z.Anorg.Allg.Chemie, 294 (1958) 294
"Die Isolierung von Americium-241 in Mengen von 100 mg aus großen Mengen von Verunreinigungen"

6) F.Weigel, Fortschr.Chem.Forschung, 4 (1963) 51
"Die Chemie der Transplutoniumelemente"

7) K.Street Jr., G.T.Seaborg,
J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 2790
"The Separation of Americium and Curium from the Rare Earth Elements"

8) S.G.Thompson, B.G.Harvey, G.R.Choppin, G.T.Seaborg,
J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 6229
" Chemical Properties of Elements 99 and 100"

9) R.A.Penneman, T.K.Keenan, NAS-NS-3006 (Jan.1960)
"The Radiochemistry of Americium and Curium"

10) C.Keller, Weinheim, 1971, Verlag Chemie
"The Chemistry of the Transuranium Elements"
Teil 2, Abschnitt 3

11) W.W.Schulz, TID-26971
ERDA-Distribution Categay UC4 (Juni 1978)
"The Chemistry of Americium"

12) O.J.C.Runnalls, AECL-543 (1958)
"The Preparation of Plutonium-Aluminium Alloys
and other Plutonium Alloys"

13) C.C.Land, K.A.Johnson, F.H.Ellinger,
J.Nucl.Mat. 15 (1965) 23
"The Plutonium-Silicon System"

14) O.J.C.Runnalls, R.R.Boucher, Acta Cryst. 8 (1955) 592
"The Crystal Structure of ß-$PuSi_2$"

15) D.T.Cromer, A.C.Larson, R.B.Roof Jr.
Acta Cryst. 17 (1964) 947
"The Crystal Structure of Pu_5Si_3"

16) A.S.Coffinberry, F.H.Ellinger,
Proceedings of the International Conference on
the Peaceful Uses of Atomic Energy, August 1955,
Volume 9, 138
"The Intermetallic Compounds of Plutonium"

17) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Band 4, Transurane, Teil C, Die Verbindungen
System-Nr. 73 Verlag Chemie, Weinheim 1972

18) A.J.Freeman, J.B.Darby Jr.,
Academic Press, New York, 1974
"The Actinides, Electronic Structure and Re-
lated Properties"
S. 119

19) W.H.Zachariasen, Acta Cryst. 2 (1949) 94
"Crystal Chemical Studies of the 5f-Elements, Crystal Structure Studies of Uranium-Silicides"

20) B.Bethune, J.Nucl.Mat. 31 (1969) 197
"Structural Transformations in U_3Si"

21) A.Brown, Acta Cryst. 14 (1961) 860
"MX_2 Compounds of Thorium and the Preparation of Thorium Disilicide"

22) G.Brauer, A.Mitius, Z.Anorg.Allg.Chem. 249 (1942) 325
"Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids $ThSi_2$"

23) G.Brauer, H.Haag, Z.Anorg.Allg.Chem. 267 (1962) 189
"Über Darstellung und Kristallstruktur der Disilicide von einigen Seltenen Erden"

24) D.Hohnke, E.Parthé, Acta Cryst. 20 (1966) 572
"AB Compounds with Sc, Y and Rare Earth Metals FeB and CrB Structures of Monosilicides and Germanides"

25) G.S.Smith, A.G.Thorp, Q.Johnson,
Acta Cryst. 22 (1967) 940
"Rare Earth-Germanium and Silicon Compounds at 5:4 and 5:3 Composition"

26) R.Marquart, Diplomarbeit, München 1979
"Über einige Curiumsilicide"

27) L.B.Asprey, T.K.Keenan, F.H.Kruse.
Inorg.Chemistry 4 (1965) 985
"Crystal Structures of the Trifluorides, Trichlorides, Tribromides and Trijodides of Americium and Curium"

28) D.Brown, Wiley Interscience Publisher (1968)
"Halides of the Lanthanides and Actinides"

29) D.B.McWhan, B.B.Cunningham, J.C.Wallmann,
J.Inorg.Nucl.Chem. 24 (1962) 1025
"Crystal Structure,Thermal Expansion and
Melting Point of Americium Metal"

30) F.Weigel, TID-7599
Proc. 8th Hot Lab. and Equip. Conf.,
San Francisco (Dez. 1960) 210
"A Versatile University Laboratory for Studies
on the Basic Chemistry of Alpha Emitters"

31) B.B.Cunningham, URCL-424 (Aug. 1949)
"Microchemical Techniques Used in Nuclear
Chemical Research"

32) M.A.Schwartz, ORNL-1354 (1953) Crucible Handbook,
"A Compilation of Data on Crucibles used for
Calcining, Sintering, Melting and Casting"

33) R.B.Roof, Los Alamos Scientific Laboratory
Private Communication to F.Weigel, 1979
"Compilation of x-ray Diffraction Patterns for
Plutonium-Germanium Compounds"

34) Handbook of Chemistry and Physics
55th Edition 1974-1975, CRC-Press

35) F.H.Ellinger, C.C.Land, V.O.Struebing,
J.Nucl.Mater. 12, 2 (1964) 226
"The Plutonium-Gallium-System"

36) C.C.Land, F.H.Ellinger, K.A.Johnson,
J.Nucl.Mater. 16 (1965) 87
"The Intermetallic Compounds of $PuGa_4$ and $PuGa_6$"

37) F.H.Ellinger, W.H.Zachariasen,
Acta Cryst. 19 (1965) 281
"The Crystal Structures of $PuGa_4$ and $PuGa_6$"

38) B.Hochheid, A.Tanon, J.Despres,
J.Nucl.Mater. 15 (1965) 241
"Observations sur la Structure des composés intermétalliques des Systèmes Binaires Pu-Ga et Pu-In"

39) A.C.Larson, D.T.Cromer, R.B.Roof,
Acta Cryst. 18 (1965) 294
"The Crystal Structure of the high temperature form of $PuGa_3$"

40) R.B.Roof, Los Alamos Scientific Laboratory
Private Communication to F.Weigel 1979
"Compilation of x-ray Diffraction Patterns for Plutonium-Gallium Compounds"

41) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
Seltenerdelemente Teil C, System-Nr. 39
Springer Verlag, Berlin 1976

42) R.Manory, J.Pelleg, A.Grill,
J.Less Common Metals 61, 2 (1978) 293
"The Neodymium-Gallium System"

43) R.Marquart, München 1978, Privatmitteilung

44) Am.Soc.Test.Mat.,ASTM-card No.4-0415

45) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
Band 31, Transurane Teil B 1, Die Metalle
Springer Verlag, Berlin 1976

46) E.F.Westrum, L.Eyring, J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 3396
"The Preparation and some Properties of Americium Metal"

47) P.Graf, B.B.Cunningham, C.H.Dauben, J.C.Wallmann, D.H.Templeton, H.Ruben,
J.Am.Chem.Soc. 78 (1956) 2340
"Crystal Structure and Magnetic Susceptibility of Americium Metal"

48) D.B.McWhan, J.C.Wallmann, B.B.Cunningham, L.B.Asprey, F.H.Ellinger, W.H.Zachariasen,
J.Inorg.Nucl.Chem. 15 (1960) 185
"Preparation and Crystal Structure of Americium Metal"

49) J.C.Spirlet, W.Müller,
J.Less Common Metals 31 (1973) 35
"The Preparation and Purification of Americium Metal by Evaporation"

50) H.L.Adair, J.Inorg.Nucl.Chem. 32 (1970) 1173
"Levitation-Melting and Americium-Reduction Techniques for Preparation of Thorium-Americium Alloys"

51) D.B.McWhan, B.B.Cunningham, J.C.Wallmann,
J.Inorg.Nucl.Chem. 24 (1962) 1025
"Crystal Structure, Thermal Expansion and Melting Point of Americium Metal"

52) H.D.Kronfeldt, Dissertation, Berlin 1979
"Laserspektroskopische und interferometrische Untersuchungen von elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen am Natrium, Rhenium und Europium"

53) L.B.Asprey, T.K.Keenan, F.H.Kruse
Inorg.Chemistry 3 (1964) 1137
"Preparation and Crystal Data for Lanthanide and Actinide Triiodides"

54) K.W.Bagnall, in V.Gutmann, Halogen Chemistry, Bd. 3, London 1967, S.303, "The Halogen Chemistry of the Actinides"

55) F.Hagemann, B.N.Abraham, N.R.Davidson, J.J.Katz, I.Sheft, in G.T.Seaborg, J.J.Katz, "The Transuranium Elements", Tl. 1, S.810, New-York-Toronto-London 1949

56) S.Fried, J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 416 "The Preparation of Anhydrous Americium Compounds"

57) R.G.Pappalardo, W.T.Carnall, P.R.Fields, J.Chem.Phys. 51 (1969) 1182 "Low-Temperature Optical Absorption of Americium Halides"

58) R.C.Haire, Oak Ridge 1979 Private Communication to F.Weigel

Lebenslauf

Franz Dieter Wittmann

23.12.1947	geboren in Augsburg
	Eltern: Jakob Wittmann, Bauingenieur Barbara Wittmann, geb.Bäßler
	Familienstand:
16.06.1975	Eheschließung mit Anke Klyscz
21.09.1979	Geburt eines Sohnes
	Ausbildung:
1954-1958	Luitpold-Volkschule Augsburg
1958-1969	Peutinger-Gymnasium Augsburg
23.07.1969	Abitur
WS 1969/70 -WS 1974	Studium der Chemie, Fachrichtung Diplom an der Ludwig-Maximilians-Universität München
28.09.1972	Diplom-Vorprüfung
19.12.1974	Diplom-Hauptprüfung
01.02.1975 -01.09.1976	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.F.Weigel
Okt.1976 - Jan.1980	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.F.Weigel Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München